MAY 17 1932

NEUE FOLGE · BAND 133 · HEFT 11–12

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER†, H. MEERWEIN
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.60, für das Ausland Rm. —.60

Ausgegeben am 30. April 1932

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

F. Adickes, W. Brunnert, O. Lücker und G. Schäfer: Über die Anlagerung von Alkali-Alkoholaten an Säureester. (VI. Mitteilung) 305

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn, anorgan. Abteilung

Heinrich Rheinboldt und Friedrich Mott: Über die thermische Dissoziation der Alkylthionitrite. III. Mitteilung über Thionitrite 328

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Köln

Heinrich Berger: Beiträge zur Kenntnis der Abietinsäure . . . 331

Mitteilungen aus der Chemischen Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag

Hanns John: Chinolinderivate, XXXIX. Derivate des 2-Phenyl-4-amino-chinolins 350

Mitteilung aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg

K. Brand und F. Strache: Beitrag zur Kenntnis der Reduktion aromatischer Mono- u. Polynitroverbindungen. (13. Mitteilung über die Reduktion von Nitro- und Polynitroverbindungen) 355

Mitteilungen aus dem Laboratorium der Schimmel & Co. A.-G., Miltitz bei Leipzig

O. Zeitschel und R. Eck: I. Über das Vorkommen von l-Isomenthon im Réunion-Geraniumöl 365

O. Zeitschel und Harry Schmidt: II. Über das Δ_1-Dehydro-isopulegol aus Citral 370

O. Zeitschel und Karl Todenhöfer: III. Über einen neuen festen d,l-Fenchylalkohol aus amerikanischem Pineöl 374

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, die vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstr. 18b

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 133, Heft 11—12 April 1932

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Tübingen

Über die Anlagerung von Alkali-Alkoholaten an Säureester

(VI. Mitteilung)

Von **F. Adickes, W. Brunnert, O. Lücker** und **G. Schäfer**

(Eingegangen am 7. März 1932)

Von den Anlagerungsverbindungen von Natriumäthylat an Säureester sind bisher die des Oxalsäureesters, des Brenztraubensäureesters und des Ameisensäureesters[1]) von mir hergestellt und untersucht. Nach den negativen Resultaten bei anderen Estern schien zunächst vor der Untersuchung des Ameisensäureesters die Anwesenheit einer Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung in α-Stellung zur Carbäthoxylgruppe Vorbedingung für die Anlagerungsfähigkeit zu sein. Der ursprüngliche Gedanke, daß es nur einer stark „negativen, ungesättigten" Gruppe bedürfe, war fallengelassen worden, da die Äthylen-Doppelbindung, die Triphenylmethylgruppe und die Phenylgruppe in Verbindung mit der Carbäthoxylgruppe diese doch nicht additionsfähig machten. Der Trichloressigsäureester entzog sich der Prüfung, da er sofort vollständig zersetzt wird. Mittlerweile konnte nun Swarts[2]) zeigen, daß der Trifluoressigsäureester eine sehr beständige Anlagerungsverbindung mit Natriumäthylat gibt. So scheinen doch die zuerst an-

[1]) Ber. **58**, 1992 (1925); **59**, 2522 (1926); **60**, 272 (1927); **63**, 3012 (1930); **65**, 522 (1932).

[2]) Bull. Soc. chim. Belgique **35**, 412 (1926). Seine Vermutung, die große Löslichkeit der Anlagerungsverbindungen in organischen Lösungsmitteln beruhe auf Bildung von kolloidalen Lösungen, trifft wohl nicht zu. Die ätherische Lösung der Oxalesterverbindung ging bei der Ultrafiltration unverändert durch ein „Cellafilter" („Ultrafein feinst") hindurch. Das trübe Aussehen der Lösungen dürfte von kleinen Mengen durch Verseifung entstandenen Salzes herrühren.

genommenen, allerdings nicht scharf zu definierenden Konstitutionsbedingungen gültig zu sein, wobei der Ameisensäureester immer noch auch aus diesem weiteren Rahmen herausfällt. Doch nimmt die Ameisensäure ja auch sonst eine Ausnahmestellung ein und ist, was die Dissoziationskonstante z. B. anbetrifft, noch den Trihalogenessigsäuren an die Seite zu stellen. Auch der Formaldehyd ist, verglichen mit anderen Aldehyden, z. B. Wasser gegenüber, besonders anlagerungsfähig.[1])

Nach der Veröffentlichung von Swarts mußte es lohnend erscheinen, die Variationen in der Esterkonstitution noch weiter auszudehnen. Bisher waren untersucht: I. Ameisensäureester und seine Substitutionsprodukte: Kohlensäure- und Benzoesäureester; II. Essigsäureester und seine Substitutionsprodukte: Acetessigsäureester, Mono-, Di-, Triphenyl-, Triäthoxy- und Trichlor-essigsäureester; III. Ester von Polycarbonsäuren: Phthalsäure, Bernstein-, Malon-, Diäthyl-malonsäure. IV. Ester mit α,β-Doppelbindungen: Acryl-, Croton-, Zimtsäureester. V. Ester mit der anlagerungsfähigen Gruppe $R.C(:O).COOC_2H_5$: Oxalsäure und Brenztraubensäureester. In der letzten Gruppe wurden neu untersucht die Äthylester der Phenyl-glyoxylsäure, Phthalonsäure, Oxo-malonsäure, Trimethylbrenztraubensäure und Oxal-methan-tricarbonsäure. Die Erweiterungen in den anderen Gruppen bestanden in der Untersuchung der Ester der folgenden Säuren: I. der *p*- und *o*-Chlor-benzoesäure, *o*-Nitro-benzoesäure und Cyanameisensäure; II. der Trimethyl-, Diphenylen- und Dimethylacet-essigsäure; III. der Diäthoxy-, Diphenoxy-, Dibenzyl-, Diphenylen- und Dichlor-malonsäure, der Cyclopropan-1,1-dicarbonsäure, Chlormethan-tricarbonsäure, Methan-tetracarbonsäure, Äthan-hexacarbonsäure, Bis-diphenylen-bernsteinsäure und Trimesinsäure; IV. der Benzal-malonsäure und Fumarsäure. Außerdem wurde noch der Benzolsulfonsäureester untersucht, der nicht anlagert. Anlagerungsfähig erwiesen sich allein die in der V. Gruppe neu untersuchten Ester (mit Ausnahme des zu schnell zersetzten Oxal-methan-tricarbonsäureesters). Es konnte aber bei den α-Ketosäureestern nicht

[1]) Fr. Walker, Journ. phys. chem. 35, 1104 (1931).

entschieden werden, ob die Anlagerung an der Keto- oder der Carbäthoxylgruppe stattfindet. Wahrscheinlich dürfte ein Gleichgewicht zwischen beiden möglichen Formen entstehen. Alle übrigen Konstitutionsänderungen, wie sie die in den Gruppen I bis IV neu herangezogenen Ester darstellen, genügen nicht. Das ist besonders bemerkenswert bei dem Diphenoxy- und Diphenylen-malonsäureester, ferner bei dem Methan-tetracarbonsäureester, Äthan-hexacarbonsäureester, Dichlor-malonsäureester und Chlor-methan-tricarbonsäureester, bei denen am ehesten die Vorbedingungen gegeben zu sein schienen.

Wenn wir von Anlagerungsfähigkeit sprechen, dann ist damit gemeint, daß das zweifellos bei allen Estern schnell sich einstellende Gleichgewicht[1])

$$R.COOC_2H_5 + NaOC_2H_5 = R.C(ONa)(OC_2H_5)_2$$

in präparativ brauchbarem oder wenigstens nachweisbarem Maße auf seiten der Anlagerungsverbindung liegt. Zur Untersuchung hierauf ließen wir die Ester bei Zimmertemperatur auf eine ätherische Suspension von alkoholfreiem Natrium-äthylat einwirken, wobei stets ein $^1/_2$—1stündiger und ein 6—10stündiger Versuch gemacht wurde. Lösung und Bodenkörper wurden dann auf die Entstehung einer Anlagerungsverbindung untersucht und der Ester zurückgewonnen.

Ein genauerer Überblick über die Abhängigkeit der Anlagerungsfähigkeit von der Konstitution läßt sich erst geben, wenn auch der Einfluß der Alkohole untersucht ist.[2]) Eine Parallelität zwischen den konstitutionellen Bedingungen, die bei Aldehyden und Ketonen zur Hydratbildung (also zu zwei Hydroxylgruppen am selben Kohlenstoffatom durch Wasseranlagerung an die Carbonyldoppelbindung) führen, und der Anlagerungsfähigkeit der Ester für Natriumäthylat läßt sich

[1]) Ber. 65, 522 (1932).

[2]) Auch den Einfluß der Basizität und Art des Metalles im Alkoholat sollen spätere Untersuchungen zeigen. Aus Aluminiumäthylat und den verschiedensten Estern erhielt schon A. Verley, Bull. Soc. chim. France [4] 41, 792 (1927) nach dem Auswaschen des nicht gebundenen Alkoholates mit hochsiedenden Lösungsmitteln die Anlagerungsverbindungen in 30—80 prozent. Ausbeute ebenso wie Anlagerungsverbindungen an Aldehyde und Ketone. Danach würde also Aluminiumäthylat leichter als Natriumäthylat angelagert.

schon jetzt erkennen. Dem Chloralhydrat, Glyoxylsäure-hydrat, Oxomalonester-hydrat, der Natriumhydroxydverbindung des Benzils auf der einen Seite entsprechen die Natriumäthylatverbindungen von Trifluoressigester, Oxalester und den α-Ketonsäureestern auf der andern. Betrachtet man nun die Reihe: Ester-Alkoholatverbindung, Esterenolat, aliphatisches Alkoholat, Benzylalkoholat, Phenolat, Säuresalz, in welcher durch die wechselnde Substitution des die NaO-Gruppe tragenden Kohlenstoffatoms die Bildungstendenz aus Hydroxylverbindung und Metall und die Beständigkeit immer mehr zunehmen, so könnte man meinen, bei gleichbleibendem Metall und Alkohol in Alkoholat und Ester müsse die Anlagerungsfähigkeit mit der Stärke der im Ester vorhandenen Säure Hand in Hand gehen. Etwa so wie K. H. Meyer[1]) Parallelität zwischen der enolisierenden Wirkung einer Reihe von Gruppen (A) in Verbindungen vom Typ $R.C(:O).CH_2A$ und der Dissoziationskonstante bei den entsprechenden Säuren $HO.C(:O).CH_2A$ feststellen konnte. Gerade im Hinblick hierauf wurden die neu untersuchten Ester zum Teil auch ausgewählt. Aber es ergibt sich keine reinliche Regelmäßigkeit, wie die folgende Tabelle zeigt.

Nicht anlagernd	Dissoz.-K.	Dissoz.-K.	Anlagernd
	Einbasisch		
		$2{,}1 \cdot 10^{-4}$	Ameisensäure
o-Chlorbenzoesäure . . .	$1{,}3.10^{-3}$	$5{,}6.10^{-3}$	Brenztraubensäure
Triphenylessigsäure (geschätzt aus Chloressigsäure $1{,}5.10^{-5}$ u. Phenylessigsäure $5{,}3.10^{-5}$)	ca. 1.10^{-3}		
		$4{,}8.10^{-2}$	Phenylglyoxylsäure
		5.10^{-1}	Trifluoressigsäure
	Zweibasisch		
Phthalsäure	$1{,}2.10^{-3}$		
Diäthylmalonsäure . . .	$7{,}4.10^{-3}$		
Malonsäure	$1{,}6.10^{-2}$		
Cyclopropan, 1,1-dicarbonsäure	$2{,}1.10^{-2}$	$2{,}7.10^{-2}$	Phthalonsäure
Chlormalonsäure (Dichlormalonsäure)	4.10^{-2}	4.10^{-2}	Oxalsäure
Dibenzylmalonsäure . .	4.10^{-2}		

[1]) Ber. 45, 2849 (1912).

Es wäre falsch, durch die erwähnte Parallelität zwischen der Bildungsmöglichkeit für $>C(OH)_2$ und $-C(OC_2H_5)_2ONa$ verführt, schon deshalb bei den α-Ketosäureestern auf größere Anlagerungsfähigkeit der Ketogruppe zu schließen, weil es wohl $>C(OH)_2$ gibt, nicht aber $-C(OH)_3$[1]) [Chloralhydrat, nicht aber ein Trichlor-[2]) oder ein Trifluor-essigsäure-hydrat[3]), das der Orthosäure entspräche]. Denn die Schwierigkeiten, die für mehrere Hydroxylgruppen an einem Kohlenstoffatom bestehen, sind für die Äthoxylgruppen für sich nicht in vergleichbarem Maße vorhanden, wie die Orthoester zeigen.[4]) Dagegen ist es richtig, etwa

$CCl_3.C(OH)_2R$ (R = H oder Alkyl) mit $CCl_3.C(OH)_2(OC_2H_5)$

oder

$CCl_3.C(OH)(OC_2H_5)(R)$ mit $CCl_3.C(OH)(OC_2H_5)_2$

zu vergleichen. Daß es nun aber die Orthosäurederivate jedesmal nicht gibt, trotzdem Halbacetale von nicht besonders durch ihre Konstitution ausgezeichneten Aldehyden (allerdings nicht Ketonen) bestehen, zeigt, daß für Äthoxyl neben Hydroxyl (bzw. Natroxyl) doch ähnliche Verhältnisse wie für Hydroxylgruppen allein vorliegen. Bei den Orthoestern wäre es eben die mit der Wasserabspaltung nicht vergleichbare Ätherabspaltung, die als Analogon auftreten müßte, während die bei Äthoxyl neben Hydroxyl (bzw. Natroxyl) stattfindende Alkoholabspaltung (bzw. Alkoholatabspaltung) ganz verwandt ist und durch das Vorhandensein zweier Äthoxylgruppen am selben Kohlenstoffatom naturgemäß begünstigt wird. So ist also bei den α-Ketosäureestern wohl ein Gleichgewicht zwischen den

---

[1]) Böeseken leitet zwar [Rec. trav. chim. Pays-Bas 39, 187 (1920); Chem. Zentralbl. 1921, I, S. 808] aus Untersuchungen über die Steigerung der Leitfähigkeit der Borsäure durch Oxysäuren, Ketosäuren und Oxalsäure die Orthosäureformel für das Dihydrat der Oxalsäure ab. Allein, da Oxomalonsäure und Glyoxylsäure nur ein Mol. Wasser anlagern, ist es unwahrscheinlich, daß in der Oxalsäure die sonst unbekannte Gruppe $-C(OH)_3$ gleich doppelt und benachbart auftritt.

[2]) Colles, Soc. 89, 1253 (1909).

[3]) F. Swarts, Bull. acad. Belg. (5) 8, 343; Chem. Zentralbl. 1923, I, S. 66.

[4]) Daß auch hier der Zustand mit nur zwei Äthoxylgruppen am selben Kohlenstoffatom beständiger ist, zeigt die Acetalisierung von Carbonylgruppen mit Ortho-ameisensäureester.

beiden Anlagerungsmöglichkeiten zu erwarten, dessen Lage weitgehend vom Substituenten am Carbonylkohlenstoffatom abhängen wird.[1])

Eine einheitliche anschauliche Erklärung für das Vorhandensein bzw. Fehlen der Anlagerungsfähigkeit der >C:O-Gruppe gegenüber Natriumäthylat in z. B. folgenden Fällen

1. $F_3C.C(:O).OC_2H_5$, 2. $R.C(:O).C(:O).OC_2H_5$, 3. $H.C(:O).OC_2H_5$,
4. nicht anlagernd $C_6H_5C(:O)OC_2H_5$,
5. nicht anlagernd $(C_6H_5)_3C.C(:O)OC_2H_5$

läßt sich wohl kaum geben. Wollte man die „Valenzbeanspruchung“ zugrunde legen, müßte man etwa sagen, das Kohlenstoffatom der anlagernden >C:O-Gruppe muß stark ungesättigt sein, also muß eine der zwei anderen Bindungen schwach beansprucht sein. Das träfe zu bei 1. für F_3C-, bei 3. für H- und bei 4. für das Nicht-Anlagern, weil die Phenylgruppe viel Valenz beansprucht. Ungeklärt bliebe aber der Fall 2., wo R.C(:O)— wegen der ungesättigten Carbonylgruppe unmöglich besonders wenig Valenz beanspruchen kann und Fall 5., wo Anlagerung erwartet werden müßte. Aber auch mit der neueren Ansicht von der Influenzwirkung der „negativen“ Gruppen auf die Elektronen kommt man nicht zum Ziel. Offenbar müßten die Anlagerungsverbindungen um so beständiger sein, je mehr Salzcharakter sie hätten. Die Verbindung müßte stärker heteropolar sein als das Äthylat. Die Elektronen müßten also in der Carbonylgruppe durch benachbarte stark „negative“ Gruppen zum Sauerstoff gedrückt werden. So wären die Fälle 1, 2 und allenfalls 3 (wegen der Stärke der Ameisensäure) erklärt, 4 und 5 müßten aber das Gegenteil des wirklichen Befundes erwarten lassen.

---

[1]) Hiernach erscheint die bis zum tertiären Alkohol weitergehende Reaktion zwischen Säureestern und „Grignard“-Verbindungen daher zu kommen, daß das 1. Reaktionsprodukt (bei Äthylestern aufzufassen als Anlagerungsverbindung von Keton und Halogen-Magnesium-Äthylat) mit seinen Komponenten in irgendeinem Gleichgewicht steht, und das so entstehende Keton mit der „Grignard“-Verbindung weiter reagiert. Damit steht in bester Übereinstimmung die beim gut anlagernden Ameisenester bekannte Möglichkeit der Aldehydsynthese und die Herstellung des Dimethyl-oxo-bernsteinsäureesters aus dem anlagerungsfähigen Oxalester und der Magnesiumverbindung des Brom-iso-buttersäureester. Rassow u. Bauer, Ber. 41, 963 (1908); dies. Journ. [2] 80, 95 (1909).

In der folgenden Besprechung der Ergebnisse bei den einzelnen Estern sind diese nicht nach ihrer Konstitution, sondern nach ihrem Verhalten gegenüber Natriumalkoholat in drei Gruppen geordnet: I. Nicht anlagernde Ester, II. in anderer Weise reagierende Ester, III. anlagernde Ester. Die Anfangsbuchstaben der Mitarbeiter sind in Klammern hinter den Esternamen vermerkt.

Den Herren Doktoren W. Brunnert, O. Lücker und G. Schäfer danke ich für ihre eifrige und geschickte Arbeit. Daß ich mich ihrer Mitarbeit erfreuen konnte, verdanke ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der J. Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichts. Der I. G. Farben-A.-G. bin ich wegen der Überlassung einiger Chemikalien zu großem Dank verpflichtet.

I. Nicht anlagernde Ester

Verhalten der neutralen Äthylester der Benzoesäure (S.); p- und o-Chlor-benzoesäure[1]); Trimethyl-essigsäure (S.); Triphenyl-essigsäure (S.); Benzyl-diphenylen-essigsäure[2]) (S.); Methan-tetracarbonsäure[3]) (L.); Chlormethan-tricarbonsäure[4]) (L.); Äthan-hexa-carbonsäure[4]) (L.); Dibenzyl-malonsäure[1]); Cyclopropan-1,1-dicarbonsäure[4, 1]) (L.); Diphenoxy-malonsäure[5]) (B.); Bis-diphenylen-bernsteinsäure[2]) (S.); Trimesinsäure[6]) (B.) und Benzol-sulfosäure (B.).

Diese Ester ergaben mit alkoholfreiem Natriumäthylat in ätherischer Suspension (meist von 1 g Na mit der äquivalenten Menge Ester in 150 ccm Äther) kein Anlagerungsprodukt. In jedem Falle wurde ein Versuch von $^1/_2$—1 stündiger Dauer und einer von mindestens 6 stündiger Dauer angesetzt. Das

---

[1]) Untersucht wegen hoher Dissoziationskonstante der Säure.

[2]) Darstellung: Wislicenus u. Mocker, Ber. 46, 2783, 2778 (1913).

[3]) Ann. Chem. 397, 363 (1913).

[4]) Darstellung: Adickes u. Mitarbeiter, dies. Journ. [2] 130, 163 (1931).

[5]) Hergestellt nach A. W. Dox, Journ. Amer. chem. Soc. 45, 1814 (1923); Conrad u. Bruckner, Ber. 42, 3004 (1909). Der Ester wurde durch Stehenlassen über Natriumpulver in absolutem Äther von Phenoxymalonsäureester befreit.

[6]) Aus Mesitylen.

Filtrat vom Natriumäthylat wurde durch Einleiten trockenen Kohlendioxydes auf in Lösung gegangenes Äthylat geprüft, wobei sich höchstens eine geringe Trübung zeigte. Aus dem Äther konnte der Ester unverändert zurückgewonnen werden. Das abfiltrierte Natriumäthylat wurde auf Säuresalz und Ester (als Anlagerungsverbindung) geprüft. Der Gehalt an Säuresalz ergab sich aus der Differenz von Gesamtnatrium (grav.) und maßanalytisch in der Kälte gefundenem Natrium. Bei Estergehalt mußte eine noch größere Differenz der beiden Werte auftreten, wenn man vor der Titration durch Versetzen mit Wasser und mehrstündiges Erhitzen den Ester verseifte.

Bei dem Benzoesäureester wurde wieder[1]) die Lösung einer ganz geringen Äthylatmenge (0,06 g Na in 60 ccm) im Äther festgestellt. Zweifellos ist die Lösung nicht auf Anlagerung zurückzuführen, da in Petroläther so gut wie nichts gelöst wurde (0,001 g Na in 100 ccm), während die Oxalester-Äthylat-Verbindung auch in diesem Lösungsmittel leicht löslich ist. Es dürfte sich um kolloidal gelöstes Natriumbenzoat handeln, da die Abscheidung auch beim Stehen unter Luftabschluß nach einigen Stunden erfolgt.

Der als nächster Verwandter des Essigsäureesters wichtige Trimethyl-essigester konnte aus einem 1- und einem 3 stündigen Versuch nahezu quantitativ und unverändert zurückgewonnen werden. Das Äthylat blieb rein und ungelöst. — Nach 24 stündigem Stehen eines Ansatzes mit versehentlich etwas zuviel Alkohol war dagegen Säuresalz im Äthylat, das auch nicht ganz ungelöst geblieben war. Das ist auf den Alkoholüberschuß, vielleicht auch auf andere Zersetzungs- und Kondensationsreaktionen zu schieben, die in der langen Zeit eingetreten waren, jedenfalls nicht auf die Bildung einer löslichen Anlagerungsverbindung, die nach 1 oder gar 3 Stunden längst hätte vollzogen sein müssen. Die Darstellung des Esters verlief entgegen der von Preiswerk[2]) geäußerten Ansicht recht glatt nach dem üblichen Verfahren mit Chlorwasserstoff und Alkohol. Ausbeute 60% bei 6 stündigem Kochen. Für die Aufarbeitung ist zu beachten, daß auch bei vorsichtiger Destillation der Ester mit dem Alkohol übergeht, aus dem er durch gesättigte Kochsalzlösung abgeschieden wird. Elementaranalyse und Äthoxylbestimmung zeigten die Reinheit des Esters. Ein anderer Teil wurde aus Säurechlorid[3]) und Alkohol mit nur 20% Ausbeute erhalten. Die Reaktion war ohne Verdünnungsmittel in der Kälte außerordentlich heftig und führte größtenteils zu hochsiedenden Produkten von nicht

[1]) Ber. 58, 1994, 1999 (1925).
[2]) Helv. chim. Act. 2, 649 (1919).
[3]) H. Meyer, Monatsh. Chem. 27, 36 (1907).

näher untersuchter Zusammensetzung. Die Säure wurde nach Böeseken[1]) dargestellt.

Beim Methantetracarbonsäureester trat im Äthylat etwas Methan-tricarbonsäureester auf (bei dem langen Versuch 10% der Ausgangsestermenge). Diese Zersetzung wurde von Scholl und Egerer[2]) unter andern Bedingungen auch beobachtet.

Auch der Chlor-methan-tricarbonsäureester blieb nicht ganz unzersetzt. Lösung des Äthylates trat nicht ein. Nach einem 6stündigen Versuch wurde zwar nur $^1/_{20}$ des möglichen Chlors als Natriumchlorid abgespalten im Bodenkörper gefunden. In dem letzteren mußte jedoch viel Ester sein, denn nur 60% des angewandten Esters konnten aus dem Filtrat zurückgewonnen werden. Die Auffindung von Kohlensäureester in einer Menge, die der Abspaltung einer Carbäthoxylgruppe aus rund 34% des angewandten Esters entsprach, zeigte, daß der im Äthylat enthaltene Teil des Esters offenbar vorwiegend als Natriumchlor-malonsäureester vorlag.

II. Nicht anlagernde, aber in anderer Weise reagierende Ester

Untersucht wurden die Äthylester der Cyanameisensäure (S.), o-Nitrobenzoesäure, Dimethyl-acetessigsäure (S.), Diphenylenessigsäure (Fluorencarbonsäure-9) (S.), Triäthoxy-essigsäure (S.), Diäthoxy-malonsäure[3]) (S.), Dichlor-malonsäure (L.), Diphenylen-malonsäure (Fluorendicarbonsäure-9,9), Oxal-methantricarbonsäure und Benzalmalonsäure (L.).

Cyan-ameisensäure-äthylester[4])

Es trat auch unter den Bedingungen der Untersuchung auf Anlagerungsfähigkeit die von alkoholischen Äthylatlösungen her bekannte Umsetzung in Natriumcyanid und Kohlensäurediäthylester schnell und quantitativ ein, ohne daß eine intermediäre Lösung des Äthylates, die auf Anlagerung hätte schließen lassen, beobachtet werden konnte. Die vorübergehende Bildung einer schwer löslichen Anlagerungsverbindung (entsprechend der schwer löslichen Ameisensäureester-äthylatverbindung) konnte unter diesen Umständen experimentell weder bewiesen noch bestritten werden.

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 29, 99 (1910).

[2]) Ann. Chem. 397, 363 (1913).

[3]) Vgl. Anm. 4, S. 311.

[4]) Hergestellt nach Ott, Ber. 52, 660 (1919); Weddige, dies. Journ. [2] 10, 193 (1874).

o-Nitrobenzoesäureester

Die bekannte Reduktion des Esters zu Azoxybenzol-2,2'-dicarbonsäure, die sonst mit alkoholischem Kali ausgeführt wird, tritt nach einiger Zeit auch in Berührung mit dem suspendierten alkoholfreien Äthylat auf.

Im Lauf der ersten halben Stunde beobachtet man eine Verfärbung der Lösung über grüngelb zu grünschwarz und des Äthylates bis schwarzbraun. Dabei geht das Äthylat nicht in Lösung. Nach $^3/_4$ Stunden erfolgte dann eine heftige Reaktion mit Erwärmung bis zum Sieden des Äthers, wobei sich ein braunflockiger Niederschlag bildete. Nach 2 Tagen hatte der Niederschlag zwar den Natriumgehalt des Dinatriumsalzes der Azoxybenzol-2,2'-dicarbonsäure, mußte aber nach der Ausbeute an unverändertem Ester offenbar auch estersaures Salz und Natriumacetat enthalten. Die aus dem Reaktionsprodukt isolierte Säure hatte das Äquivalentgewicht 142,5 (ber. 142) und Schmp. 242° (Beilstein: 237 bis 242° und 248°).

Dimethyl-acetessigester

Es wurde schon früher indirekt gezeigt[1]), daß die zunächst von Scheibler bei der Acetessigester-synthese für das „primäre Reaktionsprodukt" aufgestellte Formel

$$CH_3C(:O).CH_2.C(ONa)(OC_2H_5)_2$$

nicht möglich ist, weil sich der Körper sofort in Acetessigesterenolat und Alkohol umsetzen würde. Doch sollte noch am Dimethylacetessigester gezeigt werden, daß eine β-Ketogruppe dem Carbäthoxyl keine Anlagerungsfähigkeit verleihen kann. Wie erwartet, konnte auch weder die Bildung von löslicher noch von unlöslicher Anlagerungsverbindung nachgewiesen werden.

Schon Dieckmann[2]) hat den Dimethylacetessigester unter etwas anderen Bedingungen untersucht und gefunden, daß die alkylierten Acetessigester durch Natriumäthylat leicht in Essigester und die entsprechenden Alkylessigester gespalten werden (Umkehr der Acetessigester-synthese), wodurch dann weitere Kondensationen eintreten. Wir beobachteten bei unseren Versuchen, daß 10—20% des Äthylates in Lösung gingen, wobei sich der Äther gelb färbte. Aus dem Filtrat vom unverändert bleibenden Äthylat wurde durch Einengen eine Substanz erhalten, deren Natriumgehalt auf das Enolat des sogenannten α,α-Dimethyl-triacetsäureesters $CH_3.CO.CH_2.CO.C(CH_3)_2.COOC_2H_5$ (ber. 10,4,

[1]) Ber. 59, 2533 (1926).
[2]) Ber. 33, 2678, 2681 (1900).

gef. 10,8% Na) paßte. Aus den gelbroten Mutterlaugen, die mit Kohlendioxyd keine Fällung gaben, ließen sich nur 25%, im besten Fall die Hälfte des angewandten Esters zurückgewinnen.

Diphenylen-essigsäure-äthylester (Fluorencarbonsäure-9-äthylester)

Der Ester reagiert wie Malonsäureester mit Alkali-Alkoholaten. W. Wislicenus und W. Mocker[1]) fanden für das Kaliumderivat durch Kaliumbestimmung und Elementaranalyse die Zusammensetzung

$C_{12}H_8C(K)COOC_2H_5 + HOC_2H_5$ oder $C_{12}H_8CHCOOC_2H_5 + KOC_2H_5$.

Die Verbindung ist schwer löslich in Äther, während die entsprechende Natriumverbindung leicht löslich ist und von Wislicenus nicht isoliert wurde.

Wir stellten die Lösung der Natriumverbindung in Wasserstoffatmosphäre her und verdampften den Äther im Vakuum. Der krystalline, schwach gelbgrüne Rückstand zeigte zwar annähernd den bei analoger Zusammensetzung zu erwartenden Natriumgehalt von 7,2% (ber. 7,5), enthielt aber zuviel Äthoxyl; 31,4% (ber. 29,4). Jedenfalls enthält also auch das Natriumderivat Krystallalkohol. Die Farbe rührt von Verunreinigungen her, da die ätherische Lösung von Natrium-diphenylen-essigester aus ganz reinem Ester nahezu farblos, hier aber grün gewesen war. Der Ester läßt sich schwer reinigen. Er wurde wiederholt aus Petroläther umkrystallisiert, der bis zur Lösung der Substanz tropfenweise mit Äther versetzt wurde.

Der von Wislicenus beobachtete Umstand, daß auch in Abwesenheit von Alkohol reiner Ester mit Kaliummetallschnitzeln in Äther kurze Zeit lebhaft reagiert unter Bildung einer gelben Substanz, und daß offenbar nur wegen der Überkrustung der Metalloberfläche der Umsatz aufhört, läßt schon darauf schließen, daß die Deutung der Verbindungen als Esterenolate mit 1 Mol. Krystallalkohol die richtige ist und demnach eine Anlagerung von Äthylat an die Carbäthoxylgruppe nicht in Betracht kommt. Immerhin mußte die Enolformel doch erst noch bewiesen werden.

Bei Anwendung von Kaliumpulver in Äther erhielten wir in Bestätigung der Beobachtung von Wislicenus schon sehr weitgehenden Umsatz.

---

[1]) Ber. 46, 2772 (1913).

Den Krystallalkoholgehalt auf Konto der Diphenylengruppe zu schieben, wozu die Tatsache, daß auch Natrium-diphenylen-glykolsäureester 1 Mol. enthält, verführen könnte, geht nicht an. Wir analysierten Natrium-mandelsäureester, hergestellt aus alkoholischem Äthylat und Ester, und fanden auch hier 1 Mol. Krystallalkohol, was in Analogie zu den meisten Alkoholaten nicht wunder nimmt.

0,1335 g Subst.: 0,2430 g AgJ.

$C_{10}H_{11}O_3Na + C_2H_5OH$ Ber. C_2H_5O 36,3 Gef. 34,9

0,2673 g Subst.: 0,0778 g Na_2SO_4. Ber. Na 9,27 Gef. 9,4

Für die Konstitution eines Esterenolates, die für den Natrium-malonester von K. H. Meyer bewiesen ist, sprechen schon die den Malonestersynthesen analog verlaufenden Reaktionen mit Benzyl-, Äthyl- und Methyl-halogeniden[1]), denen wir noch die Synthese des Diphenylen-malonsäureesters mittels Chlorameisensäureester hinzufügten.

Zum Beweis, daß tatsächlich keine Anlagerungsfähigkeit beim Diphenylen-essigester zu erwarten ist, wurden deshalb die Substitutionsprodukte: Bis-Diphenylen-bernsteinsäureester, Diphenylen-benzyl-essigsäureester und Diphenylen-malonsäureester untersucht. Keiner der Ester zeigte sich anlagerungsfähig, obwohl die benutzten Substituenten die Fähigkeit eher steigern als schwächen dürften.

Außerdem gelang es auch nach der Vorschrift für die Enoltitration von K. H. Meyer[2]) direkt wenigstens einen Teil des in der methylalkoholischen Lösung molekularer Mengen von Natrium und Ester vorhandenen Enoles durch Umsatz mit salzsaurer methylalkoholischer Bromlösung zu fassen.

Wir fanden 10—20% Enol[3]), während der Ester selbst in Alkohol gelöst, wie zu erwarten, keinen Enolgehalt zeigte. Die großen Schwankungen bei der Bestimmung rühren natürlich von den unreproduzierbaren Verhältnissen bei der Durchmischung der beiden Lösungen, die mehr oder weniger günstig für die Festlegung der Enolform sein können. So ist auch erklärlich, daß bei Übergießen des festen Enolates, in dem doch 100% Enol sein müssen, mit salzsaurer Bromlösung nicht mehr, sondern weniger Enol abgefangen wurde, nämlich 4—8%.

Mit dem Resultat der Enoltitration und der fehlenden Anlagerungsfähigkeit bei den drei Substitutionsprodukten ist

---

[1]) Ber. 46, 2772 (1913).

[2]) Ber. 45, 2865 (1912).

[3]) K. H. Meyer erhielt beim Natrium-malonester 34—50% Enol.

die Konstitution der Metallderivate des Diphenylen-essigsäureesters als Esterenolate mit 1 Mol. Krystallalkohol erwiesen.

Daß die ätherische Lösung beim Einleiten von Kohlendioxyd Natriumäthylcarbonat abscheidet, wie die Lösung einer Anlagerungsverbindung, nur bedeutend langsamer, spricht nicht dagegen, denn auch bei Natrium-malonester und Natriumacetessigester erhielten wir bei Zusatz von 2 Mol. Alkohol zur ätherischen Suspension und Einleiten von Kohlendioxyd vollkommene Zersetzung in Ester und Natriumäthylcarbonat, die durch ein Alkoholysen-Gleichgewicht zu erklären ist. Nach der Reaktionsgeschwindigkeit liegt dies Gleichgewicht bei den Enolaten noch weniger auf seiten der Äthylate als bei den Anlagerungsverbindungen.

Die von Michael[1]) aus alkoholischer Natriummalonesterlösung mit Kohlendioxyd erhaltene Fällung, die mit Säure Gas entwickelte, ist trotz der dabei beobachteten Ölabscheidung kein Esterenolat mit irgendwie eingelagertem Kohlendioxyd (wie er annimmt), sondern Natriumäthylcarbonat und malonestersaures Natrium (Verseifung durch den Wassergehalt des Alkohols).

Allerdings wird zunächst Ester mitgerissen, der sich im Filter nicht einfach mit Alkohol auswaschen läßt, sondern erst nach dem Trocknen und Pulverisieren, wenn sich die Beschaffenheit des Niederschlags geändert hat, mit Äther leicht zu extrahieren ist. Danach erhält man beim Ansäuern kein Öl mehr. Natriumbestimmung und Titration mit 10/n-Säure in der Hitze zeigen, daß neben 80,3% Natriumäthylcarbonat ein Stoff mit 15% Natrium enthalten ist. Berechnet für malonestersaures Natrium 14,9% Na.

Triäthoxyessigsäure-äthylester

Da die Reaktion zwischen alkoholischer Natriumäthylatlösung und Diäthoxy-malonsäureester zunächst tiefergehende Zersetzung vortäuschte, wurde die Einwirkung erst am Triäthoxyessigsäure-äthylester untersucht. Der Ester lagert nicht an.[2]) Alkoholfreies Natriumäthylat wirkt bei Zimmertemperatur ohne Lösungsmittel langsam unter Braunfärbung ein. Nach 24 Stunden waren noch 40% des Esters unverändert. Es entsteht ein dunkles Öl, dessen Bildung Wasser liefern muß, da im Äthylat triäthoxy-essigsaures Natrium, Oxalat und oxalestersaures Salz waren. Ähnlich verläuft die Reaktion in Xylol und auch in alkoholischer Lösung, deren Wassergehalt sofort eine gallertige Salzausscheidung ergibt. Andere Reaktionsprodukte konnten nicht festgestellt werden. Gase wurden nicht entwickelt.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 35, 453 (1887).

[2]) 2. Mitteilung: Ber. 59, 2522 (1926).

Schon n/10-Lauge verseift den Ester in der Kälte allmählich über das triäthoxy-essigsaure und das oxalestersaure Salz bis zum Oxalat. Es wurde versucht, die noch unbekannte Triäthoxy-essigsäure herzustellen. Sie ist in den löslichen Bariumsalzen, wenn man den Ester schonend mit Barytlauge verseift. Wir erhielten sie daraus aber nur im Gemisch mit Oxalestersäure. Verseifende Titration, Oxalsäurebestimmung in der Titrationslösung und Äthoxylbestimmung des Säuregemisches zeigten rund 65% Oxalestersäure und 35% Triäthoxy-essigsäure. Bei der Destillation bei 88—95° bei 13 mm sank der Triäthoxy-essigsäuregehalt auf die Hälfte. Auch bei der Verseifung mit Bleihydroxyd in wäßrigem Alkohol und Zerlegen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff in Alkohol wurde keine reine Säure erhalten.

Diäthoxy-malonsäure-diäthylester

Anlagerungsfähigkeit war nicht zu erwarten. Es mußte jedoch bewiesen werden, daß die Salzabscheidung, die Curtiss[1]) bei der Zugabe des Esters zu alkoholischer Natriumäthylatlösung beobachtet hat, keinesfalls eine Anlagerungsverbindung ist. Die Darstellung konnte gegen unsere früheren Angaben[2]) noch verbessert werden.

Es wurde aus 5 g Natrium, 25 ccm absolutem Alkohol (2 Mol.) und 32 g Oxalsäureester in 60 ccm absolutem Äther die Lösung der Anlagerungsverbindung von Natriumäthylat und Oxalsäureester hergestellt und bei 0° 35 g Dibrom-malonsäureester zugegeben. Nach 7stündigem Stehen bei Zimmertemperatur waren 45% des Broms umgesetzt. Es wurde mit Kohlendioxyd gesättigt, abgesaugt und einmal mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt. Die Destillation ergab 5,8 g zwischen 120 und 150° bei 13 mm übergehenden Ester. Das sind 21% der Theorie. Nach dem Impfen trat schnelles Erstarren ein. 13 andere Versuche mit Änderungen der Konzentration, Reaktionstemperatur und Zeit, der Molverhältnisse von Dibrommalonsäureester und Alkohol, der Anwendung von Dichlor- oder Dijod-malonsäureester ergaben nur schlechtere Ausbeuten. Es entsteht stets Äthylen-tetracarbonsäureester nebenher und ein Teil des Oxalates ist in den ausfallenden Salzen.

Wir konnten die von Curtiss beobachtete Salzausfällung bestätigen. Ein Teil der Salze bleibt in Lösung und wurde

[1]) Amer. chem. Journ. 19, 698 (1897).
[2]) Dies. Journ. [2] 130, 171 (1931).

nach dem Eindampfen durch Äther ausgefällt. Die Bestandteile konnten durch ihre verschiedene Löslichkeit in absolutem Alkohol getrennt werden und erwiesen sich nach Natriumgehalt, Äthoxylbestimmung und Titration als das neutrale und das estersaure Salz der Diäthoxy-malonsäure, die aus ihnen in Freiheit gesetzt und identifiziert wurde. Im gewöhnlichen absoluten Alkohol ist genug Wasser für diese Verseifung. Machte man die alkoholiche Äthylatlösung erst durch Zugabe von Ameisensäureester[1]) und Abfiltrieren des ausfallenden Natriumformiates wirklich wasserfrei, so trat bei Zugabe von Diäthoxymalonsäureester keine Fällung mehr auf.

In absolutem Äther wird der Ester von alkoholfreiem Natriumäthylat langsam unter Braunfärbung zersetzt. Eine Anlagerung findet nicht statt.

Die Zersetzung liefert offenbar auch Wasser, da nachher ein Teil des Esters als Salz im Äthylat ist. Auch bei der Reaktion in alkoholischer Lösung wurde etwas Harz gefunden, dessen Entstehung wohl die Wasserquelle für die Verseifung ist. Andere erwartete Zersetzungsprodukte des Esters konnten nicht aufgefunden werden und sind unwahrscheinlich, da die angewendete Menge nahezu quantitativ in den genannten Reaktionsprodukten wiedergefunden wurde.

Dichlor-malonsäure-diäthylester[2])

Da der Chlormethan-tricarbonsäureester Natriumäthylat gegenüber sehr reaktionsträges Chlor zeigt und andererseits der einigermaßen beständige, dem Natriummalonester entsprechende Natrium-monochlor-malonester[3]) beschrieben ist, schien es möglich, daß der Dichlormalonester ebenfalls gegen Natriumäthylat wenig empfindlich ist. Wir hofften, so die im Fall des Trichloressigesters nicht mögliche Bestätigung der Analogie mit dem Trifluoressigester erbringen zu können. Es trat jedoch sofort Reaktion ein begleitet von Selbsterwärmung bis zum Sieden des Äthers und immer tieferer Braunfärbung des Äthylates und der Lösung. Intermediäre Lösung des Äthylates wurde nicht beobachtet.

---

[1]) Adickes, Ber. 63, 2755 (1930).

[2]) Dargestellt mit Sulfurylchlorid nach Macbeth, Journ. chem. Soc. London 121, 1120 (1922).

[3]) Bischoff, Ber. 16, 1045 (1883).

Nach 6 Stunden waren etwa 80% des Natriums umgesetzt. Auch im Salz ist Ester enthalten. Das ätherische Filtrat ergab mit Kohlendioxyd eine kleine Fällung, deren Natrium- und Chlorgehalt auf Uneinheitlichkeit schließen ließ. Aus dem Äther wurden verschiedene Fraktionen destilliert, deren Chlorgehalt zwischen Mono- und Di-chlormalonester lag. Die Zersetzungsreaktion wurde nicht weiter verfolgt.

Diphenylen-malonsäure-diäthylester (Fluorendicarbonsäure-9,9-diäthylester)

Die Synthese dieses Esters wurde ausgeführt, um neben dem Diphenylen-benzyl-essigsäureester und dem Bisdiphenylenbernsteinsäureester noch ein Beispiel für die überraschende Unwirksamkeit zu geben, die beim Eintritt des Diphenylenrestes in den Essigester bezüglich der Anlagerungsfähigkeit der Carbäthoxylgruppe im Gegensatz zu der enormen Wirkung auf die Enolisierbarkeit zu beobachten ist.

Die Ausbeute war nicht wesentlich verschieden, ob man (I) Natrium-diphenylen-essigester und Chlorameisensäureester aufeinander einwirken ließ oder (II) die Reaktion zwischen Diphenylen-essigester und Chlorameisensäureester durch Pyridin bewirkte.

I. Wegen der leichten Oxydierbarkeit der Esterenolatlösung wurde folgendermaßen verfahren. Ein Kolben mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen wurde mit Tropftrichter und Glashahn versehen und mit 40 ccm Äther beschickt. Jetzt wurde bei geschlossenem Tropftrichter durch den Glashahn evakuiert und so die Luft durch Ätherdampf verdrängt. Darauf ließ man 22 g Chlorameisensäureester ($^2/_{10}$ Mol.) durch den Tropftrichter ein, ohne daß Luft zutreten konnte und spülte mit etwas Äther nach. Nun wurde alkoholfreies Natriumäthylat, aus 2,3 g Natrium wie üblich hergestellt, mit absolutem Äther in den Tropftrichter gebracht und auf diesen ein 2. Tropftrichter aufgesetzt, durch den der erste evakuiert und luftfrei gemacht wurde. Darauf konnte die Lösung von 23,8 g ($^1/_{10}$ Mol.) Diphenylenessigester in 30 ccm Äther durch den oberen Tropftrichter unter Vermeidung von Luftzutritt in den unteren eingelassen werden. Die hier entstandene Esterenolatlösung wurde dann bei Zimmertemperatur unter Umschütteln in den Kolben eingetropft. Nach eintägigem Stehen wurde der Äther auf dem Wasserbad abdestilliert. Aus dem Rückstand krystallisierte der Ester nach kurzem Stehen teilweise aus. Den Rest bekam man nach dem Erhitzen im Vakuum bis auf 100° durch Verrühren des Öles mit Petroläther unter Zugabe von etwas Äther. Ausbeute 40% der Theorie.

II. Zu einer Lösung von 13 g Chlorkohlensäureester (0,12 Mol.) und 15 g Diphenylen-essigester (0,06 Mol.) in 200 ccm Äther wurden 8 g Pyri-

din (0,09 Mol.) unter häufigem Umschütteln zugetropft. Dabei trat eine weiße Abscheidung und Gasentwicklung ein (CO, C_2H_4). Nach 2 Tagen wurde vom salzsauren Pyridin abfiltriert, der Äther verdampft und im Vakuum auf 80° erhitzt. Aus dem Ölrückstand krystallisierte der Ester (44% der Theorie) aber etwas unreiner.

Zur Reinigung läßt sich der Ester aus Alkohol umkrystallisieren. Er hat dann den Schmp. 99,5° (Sinterung 98,5°).

Die aus Äther-Petroläther erhaltenen ansehnlichen Krystalle wurden von Herrn Dr. Schäfer[1]) untersucht. Sie gehören dem monoklinen Krystallsystem an.

$\beta = 114°\,46'$. Achsenverhältnis: $a:b:c = 0{,}8224:1:0{,}8346$.

0,1376 g Subst.: 0,3708 g CO_2, 0,0716 g H_2O.

$C_{19}H_{18}O_4$	Ber. C 73,51	H 5,85	
	Gef. „ 73,49	„ 5,82 (Dr. S)	

Äthoxylbestimmung nach Zeisel 0,1617 g Subst.: 0,2400 g AgJ.

Ber. C_2H_5O 29,00 Gef. C_2H_5O 28,47 (Dr. S)

Verseifende Titration mit 20 ccm n/10-NaOH in der Hitze nach Alkoholzusatz:

0,2014 g Subst. verbrauchten 12,7 n/10-NaOH.

Ber. Äqu.-Gew. 157 Gef. Äqu.-Gew. 155.

Bei der Titration darf man keinen Überschuß von Säure zugeben, da sich die freie Malonsäure offenbar sofort zu Diphenylen-essigsäure und diese dann weiter zu Fluoren und Fluorenon je nach den Bedingungen in bekannter Weise zersetzt. Es war nicht möglich, die freie Malonsäure aus dem Ester durch Verseifen, sei es mit Lauge, Baryt oder mit methylalkoholischem Natrium-methylat, mit kleinem oder größerem Wasserüberschuß zu erhalten. Im 1. Fall wurde Diphenylen-essigsäure, im 2. Diphenylen-glykolsäure und Methylester erhalten und in der Hitze Soda. Die Umesterung zum Methylester durch etwas Natriummethylat in Methylalkohol ist wegen der Zersetzung des Esters zu Diphenylen-essigester (bzw. bei Luftzutritt zu Glykolester) ebenfalls nicht möglich.

Mit konz. Schwefelsäure tritt bei etwa 80° Lösung ein. Bis 130 bis 140° bleibt diese ungefärbt. Dann tritt zugleich mit Gasentwicklung eine ziemlich hell stahlblaue Färbung auf. Um 200° erfolgt eine Farbänderung zu schönem Grün, das weniger Blau enthält als Chromisulfatgrün. Die Farbe wird bei höherem Erhitzen noch dunkler. Dann tritt etwa bei 250° Schwefeldioxyd auf und die Farbe schlägt in dunkles rotviolettes Braun um.

Eine kleine Menge des Esters ließ sich bei 13 mm und 220—222° ohne Zersetzung destillieren. Der Rückstand war schwach gelb, zeigte aber keinen niedrigeren Schmelzpunkt.

Gegen Natriumäthylat (unter den bei den Anlagerungsversuchen üblichen Bedingungen) ist der Ester nicht beständig

[1]) Erscheint in der Zeitschr. f. Kristallographie 1932.

und auch nicht anlagerungsfähig. Wie bei dem Methantetracarbonsäureester tritt offenbar die Abspaltung einer Carbäthoxylgruppe ein, zum größten Teil jedenfalls als Kohlensäurediäthylester, der nachgewiesen werden konnte. Es bildet sich Natriumdiphenylen-essigester, wodurch das Natriumäthylat zum Teil in Lösung geht. Diese Reaktion braucht Zeit. Nach $^3/_4$ Stunden waren 23%, nach 24 Stunden 69% in Lösung gegangen, während die Lösung durch Anlagerung nur wenige Minuten beansprucht hätte. Das ungelöste Natriumäthylat ist bei kurzer Reaktionsdauer noch rein und unverändert. Nach der langen Reaktionsdauer enthielt es Zersetzungsprodukte.

Merkwürdig war, daß die Fällung mit Kohlendioxyd aus dem Filtrat vom ungelösten Äthylat nicht reines Natriumäthylcarbonat lieferte, sondern nach der Befreiung von Estern durch Waschen mit Äther, Trocknen im Vakuum, Pulverisieren und erneutes Waschen mit Äther Salze mit etwa 28% Natrium ergab. Da diese 28% auch acidimetrisch mit Säure in der Hitze titrierbar waren, und der Gehalt über dem des Natriumäthylcarbonats liegt, kommen nur Soda oder Bicarbonat in Betracht. Deren Fällung wäre verständlich, wenn etwa Natriumdiphenylen-essigester und Natrium-diphenylen-glykolsäureester mit Kohlendioxyd zusammen Bis-diphenylen-bernsteinsäureester gäben oder aus dem Glykolsäureester der Äther entstünde. Allein weder aus Natriumdiphenylen-essigester noch aus Natrium-diphenylen-glykolsäureesterlösung, noch aus einem Gemisch beider wurde auf diese Weise ein solches Kondensationsprodukt erhalten.

Oxalmethan-tricarbonsäure-tetraäthylester[1])

Schon bei einer ganz kurzen Versuchsdauer (5 Minuten) erwies sich die Hälfte des angewandten Esters zersetzt, wobei offenbar der Oxalatrest abgespalten wird, wie es schon Scholl und Egerer für die Einwirkung von wäßriger Lauge und alkoholischer Äthylatlösung angeben. Ein vorheriges In-Lösunggehen trat nicht in sichtbarem Ausmaß ein. Das Verhalten des Esters wurde deshalb nicht weiter untersucht.

Benzal-malonsäure-diäthylester

Bei der Behandlung des Esters mit Natriumäthylat in ätherischer Suspension in der Kälte zeigte es sich, daß auch so die schon von Liebermann[2]) und von Claisen[3]) unter

[1]) Darstellung Scholl u. Egerer, Ann. Chem. **397**, 366 (1913).
[2]) Ber. **26**, 1877, 2729 (1893). [3]) Ann. Chem. **218**, 143 (1883).

anderen Bedingungen beobachtete Addition an die Doppelbindung eintritt, wobei das Natriumsalz des 1,1-Äthoxy-phenyl-äthan-2,2-dicarbonsäure-diäthylesters entsteht.

Durch Einleiten von Kohlendioxyd in das ätherische Filtrat wurde festgestellt, daß kein Natriumäthylat in Lösung ging, was auf intermediäre Anlagerung an die Carbonylgruppe hätte schließen lassen. Nach 40stündigem Stehen hatte sich der Ester nahezu zu 85% umgesetzt, nach 35 Minuten schon zu 60%. Der unumgesetzte Ester wurde aus dem Ätherfiltrat zurückgewonnen, der umgesetzte durch Ansäuern des Salzes und Ausäthern als Äthoxy-benzylmalonester erhalten, der sich beim Destillieren auch im Wasserstrahlvakuum wieder zum Benzalmalonsäureester zersetzt.

Fumarsäure-diäthylester

Noch reaktionsfähiger als der Benzal-malonsäureester zeigte sich der Fumarsäureester gegen alkoholfreies Äthylat. Purdie[1]) hat zwar mit alkoholischem Äthylat als Produkt der Anlagerung (vermutlich an das konjugierte Doppelbindungssystem in 1,4-Stellung zum Enolat des Äthoxybernsteinsäureesters) nach dem Zersetzen mit Wasser die Äthoxybernsteinsäure bzw. ihre Ester erhalten. Mit alkoholfreiem Äthylat geht die Reaktion jedoch weiter, was verständlich ist, weil das reaktionsfähige Esterenolat hier nicht durch Alkoholyse ausgeschaltet wird. Der experimentelle Befund gibt keinen Grund zur Annahme einer Anlagerung an der Carbäthoxylgruppe.

Nach Zugabe des Esters zur ätherischen Äthylatsuspension trat bald Selbsterwärmung ein und das Äthylat ging fast vollständig in Lösung. Diese färbte sich dunkelrotbraun. Hätte die Anlagerung an der Carbäthoxylgruppe stattgefunden, dann hätte jetzt mit Kohlendioxyd sofort Natrium-äthylcarbonat ausfallen müssen. Es trat aber erst allmählich eine Fällung anderer Zusammensetzung ein, die nur 30% des angewandten Natriums enthielt. Die Farbe der ätherischen Lösung geht beim Ausschütteln in die verdünnte Sodalösung. Beim Aufarbeiten wurden aus Äther und Soda dunkelbraunrote Öle erhalten, die sich auch im Vakuum vor der Destillation zersetzten. Verseifung führte ebenfalls nur zu braunschwarzen Schmieren.

Zimtsäure-äthylester

Nach der früheren Untersuchung[2]) reagiert der Ester bei kurzen Versuchen in keiner Weise. Im Hinblick auf die schnell

[1]) Journ. Chem. Soc. London **39**, 350 (1881); **47**, 857, 865 (1885).
[2]) Ber. **59**, 2529 (1926).

eintretenden Reaktionen beim Benzalmalonsäureester und Fumarsäureester war es interessant, das Verhalten bei längerer Reaktionsdauer kennenzulernen.

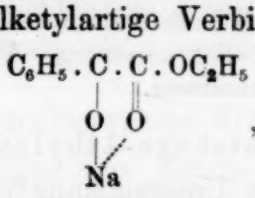
Auch bei einem 7stündigen Versuch blieben 90% des Esters in der Lösung, 83% konnten unverändert zurückgewonnen werden. Der Rest wurde nach dem Verseifen fast vollständig als Zimtsäure zurückerhalten. β-Phenyl-β-äthoxypropionsäureester ist also nicht entstanden.

III. Anlagernde Ester (α-Ketosäureester)

Untersucht wurden die Äthylester der Phenyl-glyoxylsäure (B. u. S.), Phthalonsäure (B. u. S.), Oxomalonsäure (S.) und Trimethyl-brenztraubensäure (L. u. S.).

Phenylglyoxylsäure-äthylester und Phthalonsäurediäthylester

Bei dem Brenztraubensäureester fiel aus der Lösung der Anlagerungsverbindung mit Kohlendioxyd kein reines Natriumäthylcarbonat aus.[1]) Es war zu erwarten, daß Ketosäureester ohne Wasserstoff in α-Stellung eher beständige Anlagerungsverbindungen ergeben. Deshalb wurden der Phenylglyoxylsäureester und der Phthalonsäureester untersucht. Bei beiden tritt auch zunächst Anlagerung ein, indem das in Äther suspendierte alkoholfreie Äthylat bei Zugabe des Esters in Lösung geht. Zerlegt man jetzt rasch durch Einleiten von Kohlendioxyd, so erhält man die Ester größtenteils unverändert zurück. Läßt man die Lösung aber einige Zeit unter Luftabschluß stehen, so färbt sie sich dunkel und es fallen tiefgefärbte Salze aus. Nach Aussehen und Zusammensetzung gleiche Produkte erhält man auch aus Natriumpulver und Ester unter Äther. Es wurden deshalb metallketylartige Verbindungen vermutet



wofür der Natriumgehalt etwa stimmt. Sie sollen später im Zusammenhang mit den ebenfalls intensiv gefärbten Produkten

[1]) Ber. 59, 2525 (1926).

aus Estern mit α,β-Doppelbindung[1]), die Scheibler[2]) auch aus Metall und Ester erhielt und zunächst für Esterenolate ansah, untersucht werden. Dann soll zugleich geprüft werden, ob auch in anderen geeigneten Estern, etwa in Benzoesäureestern, das Sauerstoffatom zur Ketylbildung befähigt ist.

Phenylglyoxylsäureester[3])

1. In die Lösung der Anlagerungsverbindung (gelöst 5 g Äthylat, angewandt 15,5 g Ester und 6 g Äthylat) wurde gleich nach der Herstellung Kohlendioxyd unter Feuchtigkeitsausschluß bis zur Sättigung eingeleitet und die Fällung abfiltriert. Aus dem Filtrat nach der Destillation zurückerhalten 11,8 g Ester. Aus dem Kohlendioxydniederschlag, der, wie die Differenz zwischen gewichtsanalytisch und maßanalytisch (heiß mit n/10-Säure) bestimmtem Natriumwert (18,4; 15,8 %) zeigte, noch Ester enthielt, wurde durch Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure unter Äther noch 2,2 g Ester zurückgewonnen. Esterverlust also 10 %. Ein 2. Versuch verlief ebenso.

2. Die rotbraunen Produkte, die aus der sich bei Zimmertemperatur bald tiefrot färbenden Lösung beim Erwärmen oder bei mehrtägigem Stehen ausfielen, waren sehr hygroskopisch. Sie enthielten zwischen 10,1 und 11,8 % Natrium (ber. für „Ketyl" 11,4, phenylglyoxylsaures Natrium 13,37, Anlagerungsverbindung Ester + Äthylat 9,35 % Na) und entfärbten ätherische Jodlösung nicht. Dagegen ergab das Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die ätherische Suspension ein weißes Salz (Natriumchlorid) und eine gelbe Lösung. Bei der Destillation der letzteren wurden etwa zu einem Drittel Fraktionen aus Benzoesäure und Phenylglyoxylsäureester erhalten, der Rest war schwarzrotes zähes Harz. Es ist möglich, daß erst der Chlorwasserstoff einen Teil der Kondensation verursacht hat.

Phthalonsäure-diäthylester[4])

Bei der Titration mit n/10-Lauge wird die Ketosäure-estergruppe sofort verseift. In der Hitze wird aber auch die 2. Carbäthoxylgruppe bald vollständig gespalten, was in der Kälte einige Stunden dauert.

1. Von 1,5 g Äthylat gingen mit 6,3 g Ester 1,2 g in Lösung. Im Filtrat des Kohlendioxydniederschlags waren 3,5 g (55 %) unveränderter Ester. Die Fällung (2,9 g), deren Zusammensetzung nicht geklärt wurde, enthielt 16,2 % Na, von denen 10,1 % in der Hitze titrierbar waren. Das entspräche 50 % Natriumäthylcarbonat.

---

[1]) Ber. **59**, 2529 (1926).

[2]) Ber. **53**, 388 (1920); Chem. Zentralbl. **1922**, II, 1135; Ber. **55**, 3921 (1922).

[3]) Hergestellt teils aus Mandelsäure nach Acree, Am. Chem. Journ. **50**, 389 (1913); Evans, a. a. O. **35**, 115 (1906), teils aus Oxalesterchlorid und Benzol nach Bouveault, Bull. Soc. chim. France (3) **15**, 1017 (1896).

[4]) Hergestellt nach J. v. Braun, Ber. **56**, 2333 (1923).

2. Bei längerer Einwirkung des Äthylates färbte sich die Lösung über olivgrün allmählich braun und es fielen braune, nach dem Trocknen im Vakuum braungelbe Produkte aus. Bei der Aufarbeitung nach 6 Stunden war $^1/_3$ des Esters unverändert geblieben. Die Fällung hatte einen Natriumgehalt von etwa 10%. Aus Natriumpulver und Ester in Äther entstand das Produkt merkwürdigerweise über Nacht, nachdem vorher nach 7 Stunden noch keine Einwirkung zu erkennen gewesen war.

Oxomalonsäure-diäthylester

Der Ester wurde nach Gilman und Johnson[1]) mit wasserfreiem Stickstoffdioxyd aus Malonester hergestellt. Das in früheren[2]) Vorschriften angegebene Destillieren über Phosphorpentoxyd, um den Dioxymalonester in Oxoester umzuwandeln, ist außerordentlich verlustreich. Es genügt, den Ester bei 50° über Phosphorpentoxyd stehen zu lassen, dann abzugießen und zu destillieren. Wir gaben von vornherein Phosphorpentoxyd (nicht Natrium wie Gilman und Johnson) zum Reaktionsgemisch. Bei der Destillation blieb höher Siedendes zurück, das sich beim Versuch, es überzutreiben, explosionsartig zersetzte. Die Ausbeute an reinem Ester, der frei von Stickstoff war, mit der berechneten Wassermenge vollkommen zu Dioxy-malonester erstarrte und bei der verseifenden Titration mit n/10-Lauge in der Hitze das Äquivalentgewicht 86 (ber. 87) zeigte, betrug 60%. Die Angabe von Gilman u. Johnson, daß Dioxymalonsäureester im Destillationsrückstand sei, muß irrtümlich sein, da der Dioxyester auch im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar ist, sondern unter Wasserabspaltung in Oxomalonester übergeht.

Da der Oxomalonester Wasser und Alkohol zweifellos an der Ketogruppe anlagert, war dies auch für Äthylat zu erwarten. Der direkte Beweis durch Überführung in den Diäthoxyester durch Umsetzung der Anlagerungsverbindung mit Äthyljodid gelang wegen der Trägheit der Reaktion nicht. Bei Eintritt der Reaktion an der Carbäthoxylgruppe hätte die Möglichkeit der Anlagerung von 2 Mol. bestanden. Mit frisch hergestelltem, reinem Ester ging aber nur wenig mehr als 1 Mol. (1,15) in Lösung.

Trotzdem ist wohl in der ätherischen Lösung der Anlagerungsverbindung ein Gleichgewicht zwischen der Verbindung mit dem Äthylat an der Ketogruppe und der Anlagerungsverbindung der Carbäthoxylgruppe vorhanden. Wir schließen das aus folgendem: fügt man Oxomalonsäure-diäthylester zu alkoholfreiem Natriummethylat in Äther, dann bildet sich sehr schnell die in diesem Fall ätherunlösliche Anlagerungs-

[1]) Journ. Amer. chem. Soc. 50, 3341 (1928).
[2]) Curtiss, Journ. Amer. chem. Soc. 33, 396 (1911).

verbindung. Die Analyse ergab den richtigen Natriumwert, es hatte vollkommene Umsetzung stattgefunden. Nun wurde die Verbindung durch Einleiten von Kohlendioxyd in Natriummethylcarbonat und Ester zerlegt. Säße das Methylat nur an der Ketogruppe, dann wäre keine Gelegenheit zur Umesterung gegeben, denn Äthoxyl und Methoxyl werden an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen nicht die Plätze vertauschen. Tatsächlich war aber nach dem Verseifen des Esters Methylalkohol leicht nachzuweisen (Probe mit Kupferspirale, konz. Schwefelsäure und Morphinchlorhydrat).

Das wie erwähnt ätherlösliche Reaktionsprodukt aus Ester und Äthylat im Molverhältnis 1:1 erhält man durch Abdampfen der ätherischen, goldgelben Lösung im Vakuum unter Feuchtigkeitsausschluß als schaumig erstarrte, goldgelbe, blättrige Masse vom berechneten Natriumgehalt. Mit Äther ist es auch nach einem Tag wieder fast vollständig in Lösung zu bringen. Durch Zerlegen der frischen Lösung mit Kohlendioxyd bekommt man 70—80% des Esters unverändert zurück. Kaum 1% eines roten Öles ist entstanden. Der übrige Ester ist in der Kohlensäurefällung in nicht näher untersuchter Form gebunden.

Trimethyl-brenztraubensäure-äthylester[1])

Nach den beim Phenylglyoxylsäureester gemachten Erfahrungen war es nicht mehr verwunderlich, daß auch dieser Ester trotz der Entfernung aller Wasserstoffatome aus der Nachbarschaft der Ketogruppe gegen Natriumäthylat sehr labil ist, und daß die Hoffnung, hier eine stabilere Anlagerungsverbindung als beim Brenztraubensäureester zu erhalten, fehl schlug.

Selbst bei sofortiger Zerlegung der sich schnell tiefrot färbenden Lösung des Anlagerungsproduktes mit Kohlendioxyd oder Schwefelkohlenstoff konnten nur 40% des Esters unverändert wiedergewonnen werden. 20% waren in ein rotes Harz verwandelt, der Rest war in der Kohlensäurefällung gebunden, wahrscheinlich schon hoch kondensiert. Durch Ansäuern und Ausäthern wurde ein zähes, rotes, saures Öl erhalten.

Beim Verdampfen des Äthers im Vakuum bleibt eine schaumig erstarrte, rotbraune, feste Masse zurück, die zwar nur wenig Natrium mehr als berechnet enthält, aber nicht als Anlagerungsverbindung anzusehen ist, da sie nicht einfach wieder in Ester und Äthylat zu zerlegen ist.

[1]) Hergestellt nach Glücksmann, Monatsh. Chem. 10, 771 (1889).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn, anorgan. Abteilung

Über die thermische Dissoziation der Alkyl-thionitrite

III. Mitteilung über Thionitrite[1])

Von **Heinrich Rheinboldt** und **Friedrich Mott**

(Eingegangen am 5. März 1932)

In der letzten Mitteilung über Thionitrite hatten wir wahrscheinlich gemacht, daß Triphenylmethyl-thionitrit $(C_6H_5)_3C.SNO$ bei der thermischen Zersetzung Stickoxyd abspaltet unter Bildung von Triphenylmethyl-disulfid. Wir hatten in Aussicht gestellt, die thermische Dissoziation der tert. Alkyl-thionitrite beim tert. Butyl-thionitrit erneut zu untersuchen. Nachdem uns dieses nunmehr in beliebiger Menge zugänglich geworden ist, haben wir die Absicht ausgeführt, mit dem Ergebnis, daß tert. Butyl-thionitrit thermisch dissoziiert entsprechend der Reaktionsgleichung:

$$2\,(CH_3)_3C.SNO \longrightarrow (CH_3)_3C.S{-}S.C(CH_3)_3 + 2\,NO\,.$$

Wir dürfen nunmehr wohl verallgemeinern, daß die Nitrosylderivate tert. Mercaptane sich bei der thermischen Dissoziation genau so verhalten wie die sekundärer und primärer Mercaptane, bei deren Zerfall Disulfide und Stickoxyd entstehen.[2])

Tert. Butyl-thionitrit besitzt nicht die enorme Sauerstoffempfindlichkeit, die von Lecher und Siefken[3]) beim Nitrosyl-äthylmercaptid festgestellt wurde.

---

[1]) I. Mitteilung: Ber. **59**, 1311 (1926); Chem. Zentralbl. **1926**, II, 373. — II. Mitteilung: Dies. Journ. [2] **130**, 133 (1931); Chem. Zentralbl. **1931**, II, 217.

[2]) H. Rheinboldt, Ber. 59, 1311 (1926); H. Lecher u. W. Siefken, Ber. 59, 1319 (1926).

[3]) H. Lecher u. W. Siefken, Ber. 59, 1316, 1320 (1926).

Beschreibung der Versuche

Reines tert. Butyl-thionitrit[1]) wurde in mehreren Versuchen zu je 1,5—2 g in einem Reagensglas mit aufgesetztem Kühler unter trockenem Kohlendioxyd auf 95—98° erhitzt. Bereits nach wenigen Minuten setzte eine lebhafte Entwicklung von Gasen ein, die durch einen mäßigen Kohlendioxydstrom beständig fortgeführt und als Stickoxyd identifiziert wurden. Nach 35 Minuten war das tieffarbige Thionitrit bis auf eine minimale Grünfärbung entfärbt. Das Zersetzungsprodukt wurde mit Wasser gewaschen und in Äther aufgenommen. In dem Waschwasser ließ sich weder die Sulfinsäure, noch die Sulfonsäure nachweisen.[2]) Das aus der mit Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung isolierte Produkt besaß einen Siedepunkt von 74° bei 12 mm Hg. Derselbe Verlauf der thermischen Zersetzung zeigte sich bei allen unter gleichen Bedingungen durchgeführten Versuchen.

Das Zersetzungsprodukt besitzt den typischen Geruch des reinen tert. Butyl-disulfids.[2])

0,1109 g Subst.: 0,2910 g $BaSO_4$. — 0,3235 g Subst. in 17,15 g Benzol gaben eine Gefrierpunkts-Erniedrigung von 0,558°.

$C_8H_{18}S_2$ (178,26)	Ber. S 35,97	Mol.-Gew. 178,3
	Gef. „ 36,04	„ 173,8

1,526 g des Zersetzungsproduktes wurden in siedender methylalkoholischer Lösung mit Natrium reduziert. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure wurde ausgeäthert und aus der mit Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung durch Zugabe einer konz. methylalkoholischen Lösung von Quecksilbercyanid das Mercaptid ausgefällt. Nach dem Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther resultierten 2,90 g tert. Butylquecksilbermercaptid (Schmp. 159°) anstatt 3,24 g, entsprechend 89,5% d. Th. Schmelzpunkt nach Umkrystallisieren aus Alkohol-Chloroform und Mischschmp. 160°.

Wird die thermische Zersetzung des Thionitrits nicht unter Abschluß von Luft vorgenommen, so liefert sie dasselbe Er-

[1]) Dargestellt aus dem Hg-mercaptid mit Nitrosylchlorid, vgl. dies. Journ. [2] **130**, 138 (1931).

[2]) Über diese Verbindungen wird in Kürze in diesem Journal berichtet werden.

gebnis; auch in diesem Falle entstehen keine sauerstoffhaltigen Oxydationsprodukte.

Auch beim Erhitzen von Lösungen des Thionitrits nimmt die Zersetzung denselben Verlauf. Eine Lösung von 3 g Thionitrit in 6 g Hexahydrotoluol (Sdp. 101°) wurde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Schon kurz vor Beginn des Siedens der Lösung setzte eine lebhafte Gasentwicklung ein und aus dem Kühler entwich Stickstoffdioxyd. Nach 8 Minuten war die Farbe der Lösung nur noch schwach grünstichig. Nach 10 Min. wurde der Versuch unterbrochen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels bei gewöhnlichem Druck wurde der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert, er ging restlos bei 15 mm Hg zwischen 77—78° über. Das Destillationsprodukt besaß neben dem typischen Geruch des Disulfids einen ganz schwach stechenden Beigeruch.

Die freiwillige, langsam verlaufende Zersetzung des Thionitrits bei Luftzutritt nimmt offenbar einen andersartigen Verlauf. Hierbei entsteht ein äußerst stechend riechendes farbloses Öl neben einer geringen Menge farbloser Krystalle. Dieser Reaktionsverlauf wird weiter verfolgt werden.

Lecher und Siefken[1]) beschreiben, daß Nitrosyl-äthylmercaptid mit Sauerstoffgas, wenn man es in dieses eintropft, unter Entfärbung und Stickstoffdioxydentwicklung so lebhaft reagiert, daß es dabei zu leichten Explosionen kommen kann; als Oxydationsprodukt wurde Äthansulfonsäure nachgewiesen. Tert. Butyl-thionitrit reagiert unter denselben Versuchsbedingungen nicht mit Sauerstoff, selbst beim Durchleiten eines trockenen Sauerstoffstromes durch das auf 0° gekühlte Thionitrit ist eine Reaktion (Entwicklung von Stickstoffdioxyd) nicht zu beobachten.

[1]) H. Lecher u. W. Siefken, Ber. 59, 1321 (1926).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Köln

Beiträge zur Kenntnis der Abietinsäure

Von **Heinrich Berger**

(Eingegangen am 12. März 1932)

Über die Abietinsäure gibt es eine umfangreiche Literatur. Eine zusammenfassende Übersicht bis 1921 gab A. Virtanen.[1]) Danach erschien noch das Buch von H. Wolff: „Die natürlichen Harze“ [2]) und das Werk von O. Aschan: „Naphthenverbindungen, Terpene und Campherarten“ [3]), in welchen die Literatursammlung bis 1929 fortgeführt wird. — Aber trotz aller aufgewandten Arbeit bietet die Abietinsäure noch manches ungelöste Rätsel, wenn auch die Grundzüge ihrer Struktur bekannt sind.

Im folgenden berichte ich über zwei Kohlenwasserstoffe, die beim Abbau der Abietinsäure entstehen. Wenn man abietinsaures Natrium mit etwas Ätznatron versetzt und dann trocken destilliert, erhält man ein Öl, das bald erstarrt.[4])

Die Reaktion wurde erstmalig von Herrn Dr. Pelzer und Gutensohn[5]) ausgeführt, die aus dem Destillationsprodukt einen Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{22}$ vom Schmp. 104° erhielten. Für die Überlassung des Arbeitsgebietes sowie für die Beschaffung des Ausgangsmaterials möchte ich auch an dieser Stelle Herrn Dr. Pelzer bestens danken.

Die genauere Untersuchung des Destillationsproduktes ergab, daß zwei feste Kohlenwasserstoffe entstanden waren,

---

[1]) Ann. Chem. 424, 150 (1921).

[2]) Stuttgart, Wissensch. Verl.-Gesellschaft (1928).

[3]) W. de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig (1929).

[4]) Über Reinigung, Oxydation und sonstige Abbauversuche siehe meine Dissertation Köln 1928, Druck von R. Noske, Borna-Leipzig.

[5]) Dissertation München, Techn. Hochschule 1922, ungedruckt.

deren Trennung im praktischen Teil beschrieben ist. Neben den festen Produkten entsteht noch eine Reihe flüssiger und gasförmiger Produkte, während der Retortenrückstand eine dunkle Masse bildet, die hauptsächlich aus Soda besteht.

Das Gas enthält vor allem Methan und Wasserstoff, jedoch läßt sich kein festes Volumverhältnis der beiden Gase zueinander feststellen. Da dem einen festen Kohlenwasserstoff vom Schmp. 104° auf Grund mehrerer sorgfältiger Analysen und der Molekulargewichtsbestimmungen die empirische Formel $C_{18}H_{22}$ zukommt, läßt sich die Bildung des Methans und des Wasserstoffs durch folgende Gleichung erklären:

$$C_{20}H_{30}O_2 = CO_2 + 2H_2 + CH_4 + C_{18}H_{22},$$

demnach müßten zwei Volumina Wasserstoff auf ein Volumen Methan entstehen. Tatsächlich zeigt ja auch die erste der im experimentellen Teil angeführten Gasanalysen, die an einem bei niederer Temperatur gewonnenen Gase ausgeführt wurde, einigermaßen darauf stimmende Werte. Die Ausbeute an dem Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{22}$ ist bei niederer Temperatur am besten.

Wie die beiden anderen Analysen zeigen, steigt der Methangehalt mit der Temperatur. Dies läßt sich nur durch eine weitergehende Zersetzung des Reaktionsgemisches erklären, denn bei der Bildung von Reten nach der Gleichung

$$C_{20}H_{30}O_2 = CO_2 + 4H_2 + CH_4 + C_{18}H_{18}$$

müßte mehr Wasserstoff entstehen. Wie ich später zeigen werde, kommt auch noch folgende Bildungsgleichung in Frage:

$$C_{20}H_{30}O_2 = CO_2 + 3H_2 + 2CH_4 + C_{17}H_{16}.$$

Dabei müßte dann ein Isopropylphenanthren entstehen. Das Volumverhältnis von Wasserstoff zu Methan ist bei dieser Gleichung $1^1/_2 : 1$.

In Wirklichkeit laufen bei der thermischen Zersetzung des Natriumsalzes wohl mehrere Reaktionen nebeneinander, wie ja auch das stärkere Auftreten von Ölen bei höherer Temperatur zeigt. Im Retortenrückstand sind immer kohlige Massen vorhanden.

Wie schon oben erwähnt, ließen sich aus dem Destillat des abietinsauren Natriums zwei feste Kohlenwasserstoffe ge-

winnen. Der in Alkohol schwerer lösliche hatte zuletzt konstant den Schmp. 104° und krystallisierte in spitzen Nadeln. Ihm kommt die empirische Formel $C_{18}H_{22}$ zu. Bemerkenswert ist übrigens, daß die Molekulargewichtsbestimmung in Benzol im Gegensatz zu der in Eisessig einen abnormen Wert gab. Die Ursache dieser eigenartigen Erscheinung konnte nicht ermittelt werden. Nach der Formel könnte es sich also um ein Tetrahydroreten handeln. Nun haben Bamberger und Lodter[1]) und später Virtanen[2]) aus Reten durch Reduktion ein Tetrahydroreten erhalten, das aber flüssig ist. Der Unterschied zwischen diesem und dem neuen Kohlenwasserstoff kann verschiedene Ursachen haben. Bei dem neuen Kohlenwasserstoff könnten die vier Wasserstoffatome auf zwei Kerne verteilt sein. Dann wäre der feste Zustand der Verbindung einigermaßen erklärlich. Das synthetische Tetrahydroreten dürfte dagegen die vier Wasserstoffatome an nur einem Kerne enthalten, da ja allgemein bei der Hydrierung mehrkerniger Verbindungen zunächst nur ein Kern hydriert wird. Eine Konstitutionsformel für ihr Tetrahydroreten geben Bamberger und Virtanen nicht an. Ein zweiter Grund für den festen Zustand ist sicher die optische Aktivität des Kohlenwasserstoffs. Diese wurde zu etwa + 106° bestimmt. Ein ähnliches Beispiel liegt auch bei dem natürlichen Fichtelit vor, der fest ist (Schmp. 46°), obwohl es sich hier um ein Perhydroreten handelt. Das synthetische Perhydroreten von Ipatiev[3]) und Virtanen[4]) ist dagegen wieder flüssig.

Versuche, durch oxydativen Abbau in die Konstitution des Kohlenwasserstoffs vom Schmp. 104° einzudringen, hatten kein Ergebnis. Es gelang lediglich durch Destillation mit Schwefel daraus Reten zu gewinnen.

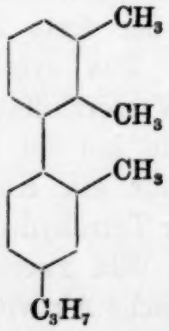
Ich wollte nun umgekehrt versuchen, durch Synthese zu einem festen Tetrahydroreten zu gelangen. Ich versuchte die Hydrierung des Retens zunächst mit Palladium, das auf Bariumsulfat niedergeschlagen war. Dabei trat jedoch keine Wasser-

[1]) Ber. 20, 3076 (1887).
[2]) Ber. 53, 1884 (1920).
[3]) Ber. 42, 2092 (1909).
[4]) Ber. 53, 1886 (1920).

stoffaufnahme ein. Woran das liegt, ist nicht geklärt. Sabatier[1]) macht in seinem Buche „Die Katalyse" die Bemerkung, daß Palladium im allgemeinen die Reduktion aromatischer Kerne nicht gestatte; Phenanthren dagegen ließe sich bei 5 g Mohr auf 10 g Kohlenwasserstoff in Tetrahydrophenanthren überführen.

Aber auch mit Platin als Katalysator hatte ich keinen Erfolg. Daß das von mir verwandte Reten vielleicht Spuren eines Katalysatorgiftes enthielt, ist möglich, wenn auch nicht wahrscheinlich.

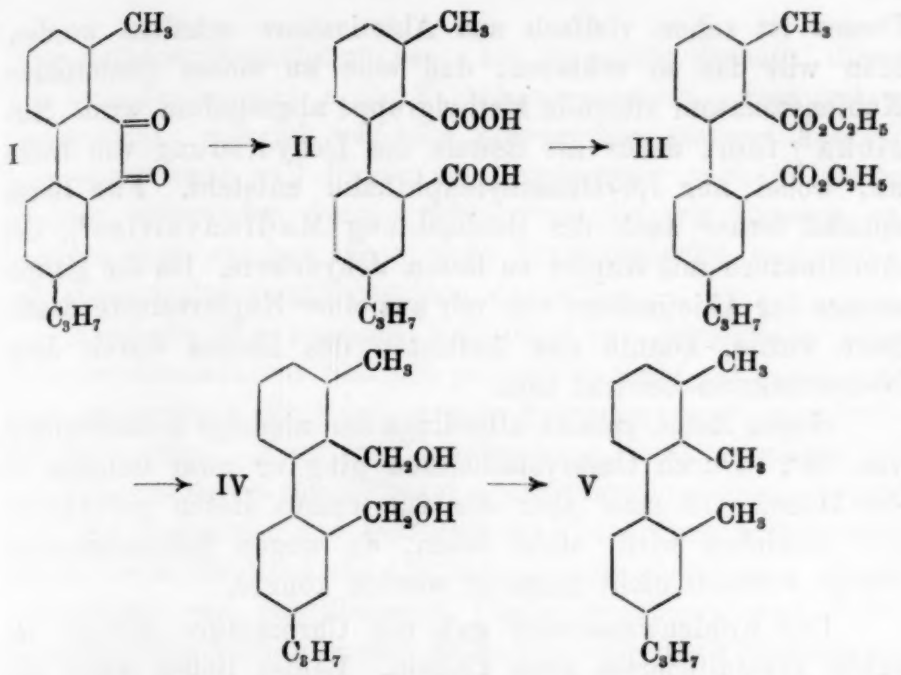
Außer der Tetrahydroretenformel liegt noch eine andere für den Kohlenwasserstoff vom Schmp. 104° nahe, nämlich folgende:



also ein 2,3,2′-Trimethyl-4′-isopropyldiphenyl. Um zu entscheiden, welche Struktur der Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 104° besitzt, versuchte ich, dieses Diphenylderivat synthetisch darzustellen. Synthesen nach Ullmann über die Jodderivate des Xylols und Cymols erschienen ziemlich aussichtslos. Doch gelang es Späth und Gibian[2]) asymmetrische Diphenylderivate nach der Ullmannschen Methode zu erhalten. Ich versuchte daher das 2-3-2′-Trimethyl-4′-isopropyl-diphenyl so darzustellen. Über meine Erfahrungen dabei soll nach Abschluß der Versuche berichtet werden. Inzwischen versuchte ich einen anderen Weg. Das Retenchinon (I) sollte zur Retendiphensäure (II) aufgespalten werden; deren Ester (III) sollte dann nach Bouveault reduziert und das Retendiphendiol (IV) mit Phosphorpentachlorid in den zugehörigen Kohlenwasserstoff (V) umgewandelt werden:

---

[1]) Die Katalyse S. 167 (1927). Akad. Verlagsgesellschaft.
[2]) Monatsh. 55, 344 (1930).



Diese Reaktionsfolge ließ sich jedoch nicht durchführen. Die Retendiphensäure wird nämlich im Gegensatz zu Diphensäure schmierig, auch wenn man versucht, sie auf Umwegen zu erhalten. Es soll jedoch noch versucht werden, ob die Reaktion sich nicht ermöglichen läßt, wenn man das wasserlösliche Natriumsalz, ohne die Säure vorher zu isolieren, verestert.

Neuerdings ist es H. P. Fogelberg[1]) gelungen, Retendiphensäure krystallisiert zu erhalten. Ich arbeitete seine Angaben nach, es gelang mir aber ebensowenig wie ihm, krystallisierte Ester zu gewinnen. Auch war die Ausbeute an Diester so gering, daß die Methode präparativ nicht in Frage kommt.

Dem zweiten der isolierten Kohlenwasserstoffe (Schmelzpunkt 86°) ließ sich eine empirische Formel mit Sicherheit nicht zuerteilen. Sowohl die Analysen wie auch die Molekulargewichtsbestimmungen gaben keine eindeutigen Werte. Es kommt danach sowohl Reten $C_{18}H_{18}$ als auch Isopropylphenanthren $C_{17}H_{16}$ in Frage. Das Auftreten dieser beiden Kohlenwasserstoffe ist nach den oben angegebenen Bildungsgleichungen verständlich. Die größere Wahrscheinlichkeit spricht für Reten.

[1]) Chem. Zentralbl. 1927, II, 2300.

Dieses ist schon vielfach aus Abietinsäure erhalten worden. Man will das so erklären, daß eine an einem quaternären Kohlenstoffatom sitzende Methylgruppe abgespalten wird. Ruzicka[1]) führt dafür als Beweis die Dehydrierung von Ionen an, wobei nur 1,6-Dimethylnaphthalin entsteht. Für Reten spricht ferner auch die Beobachtung Madinaveitias[2]), der Abietinsäure mit Kupfer zu Reten dehydrierte. Da die Hauptmenge der Abietinsäure von mir aus einer Kupferretorte destilliert wurde, könnte das Auftreten des Retens durch diese Nebenreaktion bewirkt sein.

Gegen Reten spricht allerdings der niedrige Schmelzpunkt von 88°. Durch Umkrystallisieren ging er zwar langsam in die Höhe. Ob man aber die für reines Reten geforderten 98° erreichen wird, steht dahin, da wegen Substanzmangel dieser Versuch nicht gemacht werden konnte.

Der Kohlenwasserstoff gab mit Chromsäure gekocht ein schön krystallisiertes rotes Chinon. Leider ließen auch hier die Analysenzahlen die Entscheidung zwischen Isopropylphenanthrenchinon und Retenchinon offen. Der Schmelzpunkt des neuen Chinons ist 195°, der des Retenchinons 197°, der Schmelzpunkt des Gemisches beider Substanzen 187°. Mit o-Phenylendiamin kondensiert erhielt ich ein Chinoxalin vom Schmp. 163°, der Mischschmelzpunkt mit Retenchinoxalin lag bei 163°, während reines Retenchinoxalin bei 164° schmilzt.

Mit Salpetersäure lieferte der Kohlenwasserstoff keine krystallisierten Derivate. Durch Destillation mit Schwefel wurde er unverändert zurückerhalten. Auf Grund der analytischen Daten konnte man also keine Entscheidung für die eine oder andere Formel treffen. Es blieb der Weg der Synthese offen, um so ein Vergleichspräparat zu erhalten. Ich versuchte deshalb Isopropylphenanthren synthetisch zu gewinnen. Die Isopropylgruppe steht im Reten in 7-Stellung. Bei der direkten Bromierung des Phenanthrens gelingt es nun nicht, ein 7- oder das damit identische 2-Bromphenanthren zu erhalten. Dagegen stellten J. Schmidt und Junghans[3]) ein

---

[1]) Helv. chim. Acta **10**, 915 (1927).
[2]) Anal. de la Soc. Españ. de fis. y quim. **20**, 185 (1922).
[3]) Ber. **37**, 3558 (1904).

2-Bromphenanthrenchinon her. Ich versuchte deshalb, dieses mit Isopropylbromid nach Fittig umzusetzen. Das gelang leider nicht. Als ich nun das 2-Bromphenanthrenchinon mit Isopropylbromid und Kupfer im Bombenrohr nach Ullmann erhitzte, entstanden dunkle Schmieren, die mit Eisessig angerieben fest wurden, aber nicht krystallisierten und sicher kein Isopropylphenanthrenchinon darstellten.

Auch die Wernersche Methode[1]) zur Darstellung eines 2-Aminophenanthrens ließ sich präparativ nicht verwerten. Es blieb daher noch die Pschorrsche Synthese von Phenanthrenderivaten offen. Pschorr[2]) kondensierte Phenylessigsäure mit o-Nitrobenzaldehyd zur α-Phenyl-o-nitrozimtsäure. Diese lieferte nach der Reduktion und Diazotierung Phenanthrencarbonsäure, welche beim Erhitzen die Carboxylgruppe abspaltete. Durch Anwendung von substituierten Phenylessigsäuren und Nitrobenzaldehyden konnte er eine Reihe substituierter Phenanthrene darstellen. In neuerer Zeit wurde diese Synthese von Nylén[3]) wiederholt und verbessert. Es gelang ihm jedoch nicht, das 3-Bromphenanthren mit befriedigender Ausbeute zu gewinnen. Zuletzt hat P. Pfeiffer[4]) mit verschiedenen Mitarbeitern substituierte Phenylzimtsäuren dargestellt und ihre Trennung in Cis- und Transisomere beschrieben.

Zur Synthese des von mir benötigten 2-Bromphenanthrens ging ich von der m-Bromphenylessigsäure aus. m-Brombenzoesäure (Methode von Wheeler und Mc. Farland[5]) wurde nach Mettler in den m-Brombenzylalkohol verwandelt und dieser dann nach Frantzen und Rosenberg in das Chlorid übergeführt. Bis dahin war die Ausbeute gut. Die Darstellung des Cyanids und die Verseifung wurden in einer Operation durchgeführt. Bei der Verseifung traten immer größere Mengen Schmieren auf, so daß die Ausbeute an reiner m-Bromphenylessigsäure nur 35% betrug. Diese Säure wurde erstmalig von Gabriel[6]) beschrieben. Das Chlorid wurde in ebenso

[1]) Ann. Chem. **321**, 318 (1902).
[2]) Ber. **29**, 497 (1896).
[3]) Ber. **53**, 163 (1920).
[4]) Ann. Chem. **465**, 29 (1928).
[5]) Journ. Amer. Chem. Soc. **19**, 364 (1897).
[6]) Ber. **15**, 841 (1882).

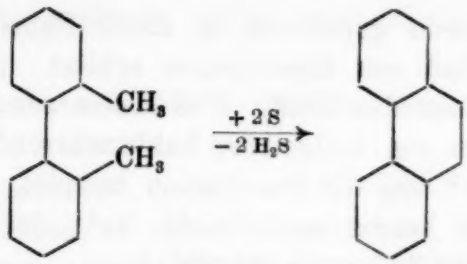
guter Ausbeute und wohl noch schneller aus m-Bromtoluol durch Chlorieren gewonnen.

Die m-Bromphenylessigsäure wurde nun mit o-Nitrobenzaldehyd zu α-m-Bromphenyl-o-nitrozimtsäure kondensiert. Es gelang mir, die Cis- und Transform zu isolieren. Die trans-Nitrosäure wurde mit Eisensulfat und Ammoniak in die Aminosäure umgewandelt. Wie andere Bearbeiter in ähnlichen Fällen sah auch ich eine gelbe und eine farblose Form, die sich lediglich durch die Löslichkeit unterschieden. Die Aminosäure wurde dann in die Diazoverbindung übergeführt und der Ringschluß zur Bromphenanthrencarbonsäure mit Kupferpulver bewirkt. Wie Fr. Meyer und Ballé[1]) gezeigt haben, können sich dabei immer dann zwei Isomere bilden, wenn der Ring, der die Nitrogruppe nicht trägt, in m-Stellung substituiert ist. Ich hatte aber gehofft, daß sich bei diesem Ringschluß vornehmlich die 2-Bromphenanthrencarbonsäure bilden würde, oder doch wenigstens, daß das Gemisch der Isomeren sich leicht trennen ließe.

Dies gelang aber nicht. Ein Versuch, aus diesem Gemisch der Carbonsäuren die Carboxylgruppe abzuspalten, gelang ebensowenig. Die Synthese des 2-Bromphenanthrens ist also gescheitert. Aus dem 2-Bromphenanthren wollte ich dann nach Fittig mit Isopropylbromid das Isopropylphenanthren gewinnen.

Oben habe ich angedeutet, daß für den Kohlenwasserstoff vom Schmp. 104° außer der Tetrahydroretenformel noch die Trimethyl-isopropyl-diphenylformel in Frage kommt. Der Kohlenwasserstoff 104° gibt nun bei der Schwefelschmelze Reten. Wenn es auch nicht möglich war, zum Vergleich das Trimethyl-isopropyl-diphenyl synthetisch herzustellen und dieses der Schwefelschmelze zu unterwerfen, so konnte man doch eine analoge Reaktion gewissermaßen als Modellversuch studieren. Zu diesem Zwecke stellte ich mir o,o'-Ditolyl her. Dieses wurde dann der Einwirkung von Schwefel bei 250° unterworfen. Dabei zeigte sich überraschenderweise, daß schon bei dieser niedrigen Temperatur Ringschluß zum Phenanthren eintritt:

[1]) Ann. Chem. 403, 169 (1914).



Daß o,o'-Ditolyl beim Durchleiten durch glühende Röhren Phenanthren gibt, war bekannt. Der Ringschluß mittels Schwefel bei so niedriger Temperatur ist um so bemerkenswerter, als bei Dehydrierungen mit Schwefel Ringschlüssenoch nicht beobachtet worden sind. Bei Dehydrierungen mit Schwefel, bei denen Ringschlüsse möglich sind, muß also das Ausbleiben eines Ringschlusses durch Bestimmung der Molekularrefraktion oder anderer physikalischer Konstanten ausdrücklich bewiesen werden.

Durch die Bildung von Phenanthren aus o,o'-Ditolyl mittels Schwefel ist das Vorkommen des Phenanthrenskeletts in der Abietinsäure wieder etwas unsicher geworden, aber ich möchte mich dennoch dafür aussprechen. Wie Diels und Karstens[1]) nämlich gezeigt haben, erhält man aus Abietinsäure auch bei der Dehydrierung mit Selen Reten. Das o,o'-Ditolyl dagegen gab bei 25stündigem Erhitzen mit Selen kein Phenanthren. Man darf also doch wohl mit einiger Sicherheit annehmen, daß in der Abietinsäure der Phenanthrenkern vorgebildet ist, so daß schon die schwächere Dehydrierungsfähigkeit des Selens ausreicht, aus Abietinsäure Reten entstehen zu lassen.

Zum Schluß sei es mir gestattet, Herrn Prof. Darapsky für sein stetes Interesse und rege Förderung dieser Arbeit auch hier bestens zu danken.

Experimenteller Teil

Bildung von Kohlenwasserstoffen aus Abietinsäure durch Erhitzen mit überschüssigem Ätznatron

30 g reine Abietinsäure wurden in 60 g Alkohol heiß gelöst. Nach dem Erkalten wurden 10 g reines Ätznatron in 12 ccm Wasser zugegeben. Darauf wurde auf dem Wasserbad Alkohol und Wasser im Vakuum abdestilliert. Der

[1]) Ber. 60, 2323 (1927).

Kolbeninhalt wurde gepulvert, in einen Säbelkolben gefüllt und in einem Bad von Eisenspänen erhitzt. Alsdann wurde bei gutem Vakuum destilliert. Die Masse schmolz bei 180°. Bei 240° begann ein hellgelbes, balderstarrendes Öl überzugehen. Bei 280° war die Destillation beendet. Die Ausbeute war gering, sie betrug noch nicht 30% der Theorie. Die Glaskolben gingen jedesmal entzwei.

Ich nahm daher zu den folgenden Versuchen eine Kupferretorte von $^3/_4$ Liter Inhalt. Die Dichtung geschah durch zwölf starke Mutterschrauben mit Asbestring als Zwischenlage. Als Dichtungsmittel diente das aus der Autoschlosserei bekannte Rabensilberfett (Graphit und Staufferfett).

Bei der Destillation entwickelten sich große Mengen von Gasen. Die kleinen Wasserstrahlpumpen können das Vakuum nicht lange aufrechterhalten. Ich schaltete daher große Gefäße vor, um dadurch gewissermaßen ein Vorratsvakuum zu schaffen. Bei späteren Versuchen stellte ich nicht erst das oben beschriebene Gemisch dar, sondern destillierte einfach ein gut gepulvertes Gemenge von Kolophonium mit festem Ätznatron. Statt Ätznatron kann auch unbeschadet der Ausbeute Ätzkali genommen werden.

Um über die Natur der Gase Aufschluß zu erhalten, fing ich einen Teil über mit Kochsalz gesättigtem Wasser auf. Das Erhitzen des Natriumsalzes wurde dabei nicht im Vakuum, jedoch bei niederer Temperatur (etwa 200°) vorgenommen.

Die Analyse des Gases ergab:

C_2H_4	—
O_2	—
CO	0,7
H_2	69,0
CH_4	30,2
	99,9

Dies entspricht ungefähr einem Verhältnis von Wasserstoff zu Methan wie 2 : 1.

Die Analyse der bei höherer Temperatur (etwa 250°) entstandenen Gase ergab:

CO : 0,7 H_2 : 58,1 CH_4 : 40,2%

Eine dritte Analyse der bei noch höherer Temperatur gewonnenen Gase ergab (300°):

CO : 0,9 H_2 : 52,2 CH_4 : 47,2%

Die Methanausbeute steigt demnach mit höherer Temperatur.

Das feste bzw. halbfeste Destillationsprodukt wurde auf folgende Weise weiterverarbeitet:

Der krystallisierte Anteil wurde durch Abnutschen auf einer Jenaer Glasfritte vom Öle getrennt. Um den Rest des Öles zu entfernen, wurde die Masse auf Tonteller gestrichen. Nach etwa 2 Stunden wurde der Rückstand in wenig Äthylalkohol gelöst und filtriert. In dem Filtrat begann die Krystallisation sofort. Die Krystalle wurden rasch abgesaugt. Sie schmelzen bei 99° und bilden spitze Nädelchen. Nach einiger Zeit krystallisierten aus der Lösung Blättchen vom Schmelzpunkt 82°, die allerdings durch die Nädelchen noch stark verunreinigt waren. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation ließen sich beide Krystallsorten ziemlich trennen. Die Nädelchen zeigten jetzt konstant den Schmp. 104°. Die Analysen stimmen recht genau auf einen Körper von der Formel $C_{18}H_{22}$.

0,2460, 0,2352 g Subst.: 0,8198, 0,7813 g CO_2, 0,2081, 0,1956 g H_2O.

$C_{18}H_{22}$ (238,17)	Ber. C 90,69	H 9,30	
	Gef. „ 90,89, 90,58	„ 9,46, 9,29	

Molekulargewichtsbestimmungen:

0,1000, 0,1000 g Subst. in 39,10, 40,20 g Eisessig gelöst gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,433, 0,402°.

$C_{18}H_{22}$ Ber. 238,17 Gef. 230, 241

Merkwürdigerweise gaben Molekulargewichtsbestimmungen durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzol im Gegensatz zu denen in Eisessig ganz abnorme Werte.

Drehungsvermögen des Kohlenwasserstoffs vom Schmp. 104°.

0,2934 g Kohlenwasserstoff zeigten in 50 ccm Methylalkohol ein α von 0,625°, also $[\alpha]_D^{15°} = +106°$.

Die Blättchen hatten nach fünfmaligem Umlösen aus Alkohol den Schmp. 86°. Wegen der geringen zur Verfügung stehenden Menge wurde die Reinigung nicht weitergetrieben, doch zeigte sich später, daß der Körper noch nicht ganz rein war. Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen gaben Zahlen, aus denen sich eine bestimmte empirische Formel leider nicht mit Sicherheit ableiten läßt:

0,2646, 0,2640 g Subst.: 0,8982, 0,8952 g CO_2, 0,1773, 0,1753 g H_2O.

$C_{17}H_{16}$ (221,12)	$C_{18}H_{18}$ (234,14)	
Ber. C 92,69	C 92,27	Gef. C 92,58, 92,48
H 7,31	H 7,74	H 7,49, 7,43

Molekulargewichtsbestimmungen:

0,1000, 0,1523 g Subst. in 29,50, 35,40 g Benzol gelöst gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,755, 1,000°.

Ber. $C_{17}H_{16}$ 221,1 $C_{18}H_{18}$ 234,1 Gef. 229, 219,4

Die bei den einzelnen Destillationen erhaltenen öligen Anteile wurden vereinigt und der fraktionierten Destillation unterworfen. Es gelang aber nicht trotz zahlreicher Versuche auch nur einigermaßen konstant siedende Anteile zu gewinnen. Aus den Anteilen vom Siedepunkt über 195° krystallisierte nach längerem Stehen noch eine geringe Menge der beschriebenen Kohlenwasserstoffe aus.

Umwandlung des Kohlenwasserstoffs vom Schmp. 104° in Reten durch Erhitzen mit Schwefel

3 g Kohlenwasserstoff vom Schmp. 104° wurden mit 1,5 g gepulvertem Schwefel in einem Fraktionierkölbchen erhitzt. Ich folgte dabei der Vorschrift Virtanens.[1]) Es bildete sich Reten. Nach zweimaligem Umlösen aus Alkohol zeigte es den richtigen Schmelzpunkt von 98°. Auch das daraus dargestellte Pikrat und das Chinon hatten den richtigen Schmelzpunkt von 123 bzw. 198°.

Oxydationsversuche mit dem Kohlenwasserstoff vom Schmp. 104°

3 g Kohlenwasserstoff wurden mit Kaliumpermanganat und verdünnter Schwefelsäure mehrere Stunden gekocht. Er wurde dabei nicht verändert.

1 g Kohlenwasserstoff wurde mit 1 g Chromsäureanhydrid in 10 ccm Eisessig gekocht. Die Lösung färbte sich dabei grün, doch krystallisierte selbst nach wochenlangem Stehen nichts aus. Durch Eingießen in Wasser konnte ich einen Teil des Kohlenwasserstoffs wiedergewinnen. Durch mehr Chromsäureanhydrid wurde der Kohlenwasserstoff weitgehend verbrannt.

Versuche zur Hydrierung von Reten

Reten (E. de Haen) wurde fünfmal aus Alkohol und dann zweimal aus Eisessig umkrystallisiert. 2 g der so gereinigten Substanz wurde in 30 ccm Eisessig gelöst, mit $^1/_2$ g Palladium, das auf Bariumsulfat niedergeschlagen war, als Katalysator versetzt und unter Schütteln

[1]) Ann. Chem. 424, 199 (1921).

Wasserstoff mit $^1/_2$ Atmosphäre Überdruck eingeleitet. Das Reten ließ sich auf diese Weise nicht hydrieren.

2 g reines Reten werden mit $^1/_2$ g Platinmohr nach Willstätter[1]) in 30 ccm Eisessig gelöst und Wasserstoff mit $^1/_2$ Atmosphäre Überdruck unter Schütteln eingeleitet. Es wurden nur unbedeutende Mengen Wasserstoff aufgenommen. Vielleicht war das Reten für die gegen Vergiftung so empfindliche katalytische Hydrierung doch noch nicht rein genug.

Oxydationsversuche mit dem Kohlenwasserstoff vom Schmp. 86°

In einem Kolben wurde 1 g Kohlenwasserstoff mit Wasser, Permanganat und verdünnter Schwefelsäure 2 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Der Kohlenwasserstoff wurde unverändert zurückgewonnen. Es trat nur ein schwacher Geruch nach Buttersäure auf.

1 g Kohlenwasserstoff wurde mit 5 g Kaliumbichromat, 50 ccm Wasser und 25 g konz. Schwefelsäure 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Reaktionsflüssigkeit roch wieder nach Buttersäure. Neben unverändertem Kohlenwasserstoff fand sich am Boden des Kolbens ein rotes Pulver. Nach dem Umlösen aus Alkohol zeigte es den Schmp. 195°. Er krystallisierte in roten Nadeln. Die Mischung mit Retenchinon hatte den Schmp. 187°.

Beim nächsten Versuch wurden 4 g Kohlenwasserstoff mit wäßriger Chromsäure gekocht. Es trat keine Veränderung ein.

Ich löste nunmehr den Kohlenwasserstoff in Eisessig und kochte am Rückflußkühler mit der zweieinhalbfachen Menge Chromsäureanhydrid. Aus 4 g Kohlenwasserstoff entstanden so 1,2 g des roten Körpers.

0,1640, 0,1834 g Subst.: 0,4910, 0,5491 g CO_2, 0,0889, 0,0965 g H_2O.

$C_{17}H_{14}O_2$ (247,11)	$C_{18}H_{16}O_2$ (261,12)	
Ber. C 81,57	C 81,78	Gef. C 81,65, 81,66
H 5,64	H 6,10	H 6,06, 5,89

Der Beweis, daß es sich bei dem roten Körper um ein o-Chinon handelte, wurde durch die Überführung in das Chinoxalin erbracht. 0,4 g des roten Pulvers gaben mit etwas o-Phenylendiamin und Eisessig erhitzt schöne gelbe Nadeln,

[1]) Ber. 54, 122 (1921).

die nach dem Umlösen aus Alkohol-Chloroformgemisch den Schmp. 163° zeigten. Die Mischung mit Retenchinoxalin hatte den gleichen Schmelzpunkt.

0,1843 g Subst.: 13,4 ccm N (18°, 745 mm).

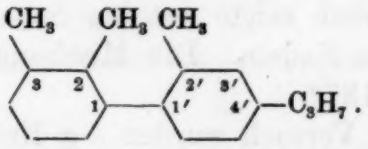
$C_{24}H_{20}N_2$ (336,17)	$C_{22}H_{18}N_2$ (322,15)	
Ber. N 8,33	N 8,69	Gef. N 8,39

Versuche, durch Oxydation mit Salpetersäure verschiedener Konzentration zu faßbaren Produkten zu kommen, mißlangen vollständig. Aus den mit Wasser verdünnten Reaktionsgemischen konnte man mit Äther nur Schmieren gewinnen.

Schwefelschmelze mit dem Kohlenwasserstoff vom Schmp. 86°

3 g Kohlenwasserstoff wurden mit 1,5 g Schwefel nach der Vorschrift Virtanens[1]) erhitzt. Es trat keinerlei Einwirkung ein. Bei der Destillation wurde der Kohlenwasserstoff unverändert zurückgewonnen.

Versuche zur Darstellung des 2,3,2′-Trimethyl-4′-isopropyldiphenyls,



Nach den Angaben von Bamberger und Hooker[2]) wurde aus 100 g Reten mit Chromsäureanhydrid Retenchinon hergestellt. Das Produkt hatte nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig einen Schmelzpunkt von 197°.

Das Retenchinon ließ sich mit alkoholischer Natronlauge nicht in Retendiphensäure verwandeln. Der beim Ansäuren ausfallende Körper wurde sofort schmierig.[3]) Es wurde daher versucht, auf Umwegen zu der Retendiphensäure zu kommen: Das Retenchinon wurde hierzu nach der Vorschrift von Bamberger und Hooker[4]) durch Stehenlassen mit Hydroxylaminchlorhydrat und Soda in das Monoxim übergeführt. Nach dem Umlösen aus Alkohol hatte es den Schmp. 129°. Nun wurden 10 g Oxim in 80 g Eisessig und 20 g Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad erhitzt und 10 Stunden Chlorwasserstoff eingeleitet. Dabei erhielt ich

[1]) Ann. Chem. **424**, 199 (1921).
[2]) Ann. Chem. **229**, 116 (1885).
[3]) Vgl. auch Bamberger u. Hooker, Ann. Chem. **229**, 129 (1885).
[4]) Ann. Chem. **229**, 122 (1885).

nach Lux[1]) ein Mononitril der Methyl-isopropyl-diphensäure vom Schmelzpunkt 122°. Doch auch die durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge daraus gewonnene Retendiphensäure war schmierig.

2-Bromphenanthrenchinon und Isopropylbromid

2,9 g 2-Bromphenanthrenchinon, das nach der Vorschrift von J. Schmidt und Junghans[2]) dargestellt war, wurde in Xylol gelöst und mit 1,3 g Isopropylbromid und 0,5 g Natrium 1/4 Stunde erhitzt. Das Bromphenanthrenchinon wandelte sich dabei in einen weißen Körper um, der in Alkali löslich war. Mit Säuren konnte man ihn daraus wieder abscheiden. Offenbar hatte das Natrium infolge der Luftfeuchtigkeit das Bromphenanthrenchinon zur Bromphenanthrendiphensäure aufgespalten. Von einer Untersuchung wurde abgesehen.

2,9 g Bromphenanthrenchinon wurden mit 15 g Xylol, 1,5 g Isopropylbromid und 5 g Naturkupfer (Kahlbaum) 3 Stunden in der Bombe auf 250° erhitzt. Das Rohr öffnete sich mit starkem Druck. Das Kupfer war ziemlich verbraucht. Die Xylollösung ließ beim Eindunsten eine dunkelgefärbte Schmiere zurück, die mit Eisessig angerieben fest wurde, ohne jedoch zu krystallieren.

m-Bromphenyl-essigsäure,

$C_6H_4Br.CH_2.COOH$

Nach Wheeler und Mc. Farland[3]) wurden 200 g Benzoesäure mit 60 g kleingeschnittenen Eisendraht auf 170° am Schliffkühler erhitzt. Nach und nach wurden 480 g Brom zugefügt und die Temperatur allmählich auf 250° gesteigert. Nach Verschwinden der Bromfarbe wurde erkalten gelassen und mit viel Wasser mehrmals ausgekocht. Die so gewonnene m-Brombenzoesäure schmolz bei 154°. Die Ausbeute betrug 88 %.

Zur Überführung in den m-Brombenzylalkohol wurde nach Mettler[4]) in den Kathodenraum einer Elektrolysenzelle eine Mischung von 25 g konz. Schwefelsäure, 25 ccm Wasser und 50 g Alkohol eingetragen und portionenweise 20 g m-Brombenzoesäure zugegeben. Die Temperatur wurde auf 50—60° gehalten. Es entstanden rund 14 g m-Brombenzylalkohol, der destilliert wurde. Die Stromstärke betrug 10 Amp. pro 100 qcm einseitiger Kathodenoberfläche.

---

[1]) Ber. **43**, 690 (1910).
[2]) Ber. **37**, 3558 (1904).
[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **19**, 364 (1887),
[4]) Ber. **38**, 1749 (1905).

Nach Frantzen und Rosenberg[1]) ließ ich sodann zu 67 g m-Brombenzylalkohol 65 g Thionylchlorid zutropfen. Das Gemisch wurde noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und das erhaltene m-Brombenzylchlorid zweimal im Vakuum destilliert. Sdp. 119° bei 18 mm.

m-Brombenzylchlorid wurde weiter auch durch Chlorieren von m-Bromtoluol folgendermaßen gewonnen: 50 g m-Bromtoluol wurden am Schliffkühler zum Sieden erhitzt und Chlor eingeleitet, bis ein in die Flüssigkeit tauchendes Thermometer 227° anzeigte. Das gebildete m-Brombenzylchlorid wurde zweimal im Vakuum destilliert. Sdp. 119° bei 18 mm.

Zur Umwandlung in das Cyanid wurde das m-Brombenzylchlorid in der achtfachen Menge Alkohol gelöst und mit etwa $^1/_3$ seines Gewichtes Cyankalium in der gleichen Menge Wasser versetzt. Das Gemisch wurde 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht und dann mit konz. Kalilauge verseift. Nach dem Erkalten fiel beim Ansäuern unreine m-Bromphenylessigsäure aus. Sie wurde aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 100°. Die Säure stimmte in ihren Eigenschaften mit den Angaben Gabriels[2]), der die Verbindung zuerst auf einem anderen Wege dargestellt hat, überein.

α-m-Bromphenyl-o-nitrozimtsäure, $C_6H_4(NO_2).CH:C(C_6H_4Br).COOH$

Analog den Arbeiten Pschorrs[3]) und der neueren von Nylén[4]) erhitzte ich etwas mehr als 100 MM (15,5 g) o-Nitrobenzaldehyd mit 100 MM (25,4 g) des bei 130° getrockneten m-bromphenylessigsauren Kaliums unter Zugabe von 2 g geschmolzenem Zinkchlorid in 180 g frisch destilliertem Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade. Das Erhitzen wurde 24 Stunden unter Durchleiten eines trockenen Kohlendioxydstromes fortgesetzt.

Das Produkt wurde dann mit 20prozent. Sodalösung neutralisiert und erwärmt, bis alles gelöst war. Dabei schied

---

[1]) Dies. Journ. [2] **101**, 335 (1921).
[2]) Ber. **15**, 841 (1882).
[3]) Ber. **29**, 497 (1896).
[4]) Ber. **53**, 163 (1920).

sich eine Harzmasse ab, die entfernt wurde. Es wurde mit der fünffachen Menge Wasser versetzt und einen Tag lang stehen gelassen. Es schied sich die Trans-α-m-bromphenylnitrozimtsäure ab. Sie hat einen Schmelzpunkt von 238 bis 239° und färbt sich mit konz. Schwefelsäure blau-violett. Das Filtrat wurde mit verdünnter Salzsäure fraktioniert gefällt. Zuletzt erhielt ich fast reine cis-Säure vom Schmp. 164°, die sich rot in konz. Schwefelsäure löste und dann in der Form des Indons ausfiel. An trans-Säure erhielt ich 70% der Gesamtausbeute. Die Gesamtausbeute betrug 45% der Theorie.

trans-α-m-Bromphenyl-o-aminozimtsäure,

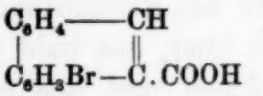
$C_6H_4(NH_2).CH:C(C_6H_4Br).COOH$

50 MM trans-Nitrosäure wurden in verdünntem Ammoniak gelöst, die Flüssigkeit in eine siedendheiße Lösung von 90 g Eisensulfat in 900 ccm Wasser eingegossen und mit konz. Ammoniak übersättigt. Die Mischung wurde noch $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt und dann noch heiß filtriert. Nach dem Erkalten wurde die α-m-Bromphenyl-o-aminozimtsäure mit der zur Neutralisation nötigen Menge verdünnter Salzsäure ausgefällt. Die Aminosäure ist zuerst gelb, wird aber dann bald farblos. Aus Toluol umkrystallisiert, schmilzt sie bei 155° unter Zersetzung.

0,1195 g Subst. (nach Pringsheim): 0,0662 g AgBr.

$C_{15}H_{12}O_2NBr$ (318,11) Ber. Br 25,12 Gef. Br 23,58

2-Bromphenanthren-9-carbonsäure,



Die Aminosäure wurde in der berechneten Menge verdünnter Natronlauge gelöst und mit etwas mehr als der entsprechenden Menge Natriumnitrit versetzt. Die Mischung wurde dann in eisgekühlte, verdünnte Schwefelsäure eingetropft. Zur Umwandlung in die Bromphenanthrencarbonsäure wurde die Diazolösung unter Erwärmen mit Kupferpaste (Gattermann) geschüttelt und die ausgefallene Carbonsäure durch Lösen in Ammoniak vom Kupfer getrennt. Aus der ammoniakalischen

Lösung wurde die Säure mit Salzsäure wieder abgeschieden und aus Eisessig umkrystallisiert. Durch Destillation im Vakuum konnte Pschorr[1]) in analogen Fällen die Carboxylgruppe entfernen. Die vorliegende Säure destillierte jedoch unter vermindertem Druck nahezu unzersetzt, wie nachstehende Analyse des Destillates beweist:

0,1007 g Subst. (nach Pringsheim): 0,0596 g AgBr.

$C_{15}H_9O_2Br$ (301,07) Ber. Br 26,55 Gef. Br 25,19

Ich versuchte daher die Carboxylgruppe durch halbstündiges Erhitzen unter gewöhnlichem Druck und anschließende Destillation im Vakuum abzuspalten. Die Masse schäumte ziemlich stark. Der übergegangene Anteil erstarrte zu weißen Brocken, war jedoch kein Bromphenanthren.

0,2639 g Subst. (nach Pringsheim): 0,1077 g AgBr.

$C_{14}H_9Br$ (257,05) Ber. Br 31,09 Gef. Br 17,36

Phenanthren aus o-o'-Ditolyl durch Erhitzen mit Schwefel

Aus o-Jodtoluol, das aus o-Toluidin nach Sandmeyer bereitet war, stellte ich mir nach Ullmann[2]) o-o'-Ditolyl her, konnte aber die von Ullmann angegebenen Ausbeuten nicht erzielen. Vielleicht liegt dies an der Beschaffenheit des verwandten Naturkupfers C (Kahlbaum).

2 g o-o'-Ditolyl vom Sdp. 258° wurden in einem Fraktionierkölbchen mit 1 g Schwefel erhitzt, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entwich. Dies war nach etwa einer $^1/_2$ Stunde der Fall. Dann wurde das Reaktionsprodukt sofort destilliert. Es ging ein dickes Öl über, das bald erstarrte. Das Destillat wurde auf Ton gestrichen und aus Alkohol umkrystallisiert. Die bläulich fluoreszierenden Blättchen schmolzen bei 99°. Eine Mischung der Substanz mit Phenanthren zeigte den gleichen Schmelzpunkt. Die Ausbeute betrug bis zu 50%.

Zur weiteren Identifizierung wurden die Krystalle in Eisessig gelöst und 5 Minuten mit etwas Chromsäureanhydrid ge-

---

[1]) Ber. **29**, 500 (1896).
[2]) Ann. Chem. **332**, 42 (1904).

kocht. Nach dem Erkalten wurde in Wasser gegossen und das ausgefallene Phenanthrenchinon aus Alkohol umkrystallisiert, Schmp. 207°. Die Mischung mit Phenanthrenchinon hatte den gleichen Schmelzpunkt.

Versuch zur Darstellung von Phenanthren aus o-o'-Ditolyl durch Erhitzen mit Selen

2 g Ditolyl wurden 25 Stunden mit amorphem Selen erhitzt. Es trat keine nennenswerte Reaktion ein. Zwar war der Geruch von Selenwasserstoff schwach wahrnehmbar. Das Reaktionsprodukt wurde destilliert, es ging zu mindestens 90% bei 258° über, war also unverändertes Ditolyl.

Mitteilungen aus der Chem. Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag

Chinolinderivate, XXXIX

Derivate des 2-Phenyl-4-amino-chinolins[1])

Von **Hanns John**

(Eingegangen am 21. März 1932)

Über die Einwirkung von aliphatischen und aromatischen Aminen auf das 2-Phenyl-4-chlor-chinolin wurde von H. John[2]) berichtet. — Im Nachfolgenden sei die Darstellung des 2-Phenyl-4-äthylamino-chinolins, des 2-Phenyl-4-(p)-phenetidino-chinolins, des 2-Phenyl-4-dimethyl-(p)-phenylen-diamino-chinolins, der 4-(2-Phenyl-chinolyl)-1-amino-4-oxy-5-benzoesäure und des N,N'-Bis-(2-phenyl-4-chinolyl)-äthylendiamins beschrieben, welche Produkte aus 2-Phenyl-brom-chinolin und den entsprechenden Basen erlangt wurden. — Weitere Derivate sind in Arbeit.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von **Heinrich Lukas**)

2-Phenyl-4-äthylamino-chinolin,

$C_6H_5 \cdot C_9H_5N \cdot NH \cdot C_2H_5$

1 g nach H. John[3]) dargestelltes 2-Phenyl-4-brom-chinolin (Schmp. 90°) und 1,7 g einer 10prozent. Lösung von Äthylamin in absolutem Alkohol werden in einem Einschlußrohr 18 Stunden im Paraffinofen auf 160—170° erhitzt. Nach dieser Zeit wird die klare, gelbe Lösung in 50 ccm 10prozent. Sodalösung gegossen, 10 Stunden im Kühlschrank stehen gelassen, der entstandene gelbe Krystallbrei auf einem Filter

[1]) Vgl. hierzu H. John, Ber. 59, 1449 (1926).
[2]) Dies. Journ. [2] 118, 303 (1928).
[3]) Dies. Journ. [2] 126, 220 (1930).

gesammelt, bromfrei und neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Substanz wiegt dann 0,85 g und schmilzt bei 80°. Umkrystallisation aus 400 ccm Äther, nachfolgend aus 2 ccm Alkohol liefert 0,6 g plattenförmiger Krystalle. Schmp. 82°. Nochmalige Umkrystallisation aus 2 ccm Methylalkohol erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,2224 g Subst.: 24,5 ccm N (20°, 704 mm).

$C_{17}H_{16}N_2$ Ber. N 11,29 Gef. N 11,42

Die Verbindung löst sich sehr leicht in den gebräuchlichen aliphatischen Alkoholen, Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol und Chlorbenzol, schwerer in Äther und Petroläther.

Chlorhydrat und Sulfat bilden sehr feine, oft zu kugeligen Aggregaten vereinigte, farblose Nadeln, das Nitrat große, farblose Prismen.

Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung dieser Base einen weißen flockigen Niederschlag, Kaliumchromat orangegelbe Platten, Kaliumferrocyanid bläuliche, kleine Nadeln. Jod–Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung Abscheidung starker, hellbrauner Nadeln. Pikrat, gelbe plattenförmige Krystalle, Schmp. 219°, aus Alkohol.

2-Phenyl-4-(p)-phenetidino-chinolin,

$C_6H_5.C_9H_5N.NH.C_6H_4.OC_2H_5$

3 g 2-Phenyl-4-brom-chinolin, gelöst in 10 ccm Amylalkohol, und 1,5 g frisch destilliertes p-Phenetidin werden 32 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, der Kolbeninhalt zur Trockne gebracht, nach Zusatz von 50 ccm 2n/1-Sodalösung bromfrei und neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Menge: 3,2 g; Schmp. 126°. Umkrystallisation aus 300 ccm 75prozent. Alkohol liefert gelbe, haarförmige Krystalle, die bei 164° schmelzen und nach Waschen mit Äther und Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure und bei 100° 2,1 g wiegen. Nachfolgende Umkrystallisation aus 100 ccm Methylalkohol erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,2463 g Subst.: 19,9 ccm N (18°, 692 mm).

$C_{23}H_{20}ON_2$ Ber. N 8,23 Gef. N 8,44

Das Produkt löst sich leicht in Äthyl-, n-Propylalkohlol Essigester und Chloroform. In Äther, Benzol, Toluol und Xylol ist die Substanz fast unlöslich.

Das Chlorhydrat bildet weiße, verfilzte, haarförmige Krystalle, das Sulfat ist leicht löslich, das Nitrat erscheint in Form gelber, voluminöser Flocken. Das Tartrat ist in der Hitze mit gelber Farbe löslich.

Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung stark verzweigte, weiße Nadeln, Kaliumchromat gelbe, feine Nadeln, Kaliumferrocyanid fast farblose, prismatische Krystalle. Jod–Jodkalium erzeugt in der schwefelsauren Lösung eine Abscheidung brauner Flocken. Pikrat, lange, feine Krystalle, Schmp. 203°, aus Alkohol.

2-Phenyl-4-dimethyl-(p)-phenylendiamino-chinolin,

$$C_6H_5.C_9H_5N.NH.C_6H_4.N:(CH_3)_2$$

1,21 g Dimethyl-(p)-phenylendiamin-Chlorhydrat und 0,4 g Kalilauge werden durch Erwärmen auf dem Wasserbade in 20 ccm Amylalkohol gelöst, dieser fast farblosen Lösung 2 g 2-Phenyl-4-brom-chinolin zugefügt und die Flüssigkeit 24 Stunden unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dieser Zeit wird stark abgekühlt, der aus roten Krystallen bestehende Krystallbrei auf einem Filter gesammelt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute: 3,2 g vom Schmp. 223°. Dieses Produkt wird in 80 ccm 2n/1-Salzsäure gelöst, die Lösung nach Zugabe von ein wenig Tierkohle heiß filtriert, das gelbe Filtrat in einer Kältemischung tropfenweise mit Ammoniak neutralisiert und 24 Stunden im Kühlschrank stehen gelassen. Der gelbe Niederschlag wird halogenfrei und neutral gewaschen und bei 100° getrocknet. Diese Substanz wiegt 2,2 g. Schmp. 172°. Umkrystallisation aus 200 ccm Äther ergibt große, gelbe Nadeln, die in 30 ccm Essigester gelöst werden. Filtration dieser Lösung und geringes Einengen derselben an der Wasserstrahlpumpe liefert sehr große, gelbe prismatische Krystalle vom Schmp. 177°.

0,1517 g Subst.: 16,7 ccm N (18°, 692 mm).

$C_{23}H_{21}N_3$ Ber. N 12,39 Gef. N 12,51

Die Verbindung löst sich leicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propylalkohol, Essigester, Chloroform, Benzol, Toluol und Xylol, schwerer in Äther.

Chlorhydrat und Sulfat sind mit gelber Farbe leicht löslich. Das Nitrat bildet farblose, lanzettförmige, oft zu

Büscheln vereinigte Nadeln. Das gelbe Oxalat und das rote Tartrat sind bei Zimmertemperatur löslich.

Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung sehr lange, farblose Nadeln, Kaliumchromat gelbe, haarförmige Krystalle, Kaliumferrocyanid blaue Flocken. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung einen braunen flockigen Niederschlag. Das Pikrat ist in Alkohol mit roter Farbe leicht löslich.

4-(2-Phenyl-chinolyl)-1-amino-4-oxy-5-benzoesäure,

$C_6H_5.C_9H_5N.NH.C_6H_3.OH.COOH$

3 g 2-Phenyl-4-brom-chinolin, gelöst in 50 ccm Amylalkohol, und 1,62 g 1-Amido-4-oxy-5-benzoesäure (Schmp. 280°) werden unter Rückflußkühlung 40 Stunden auf dem Drahtnetz erhitzt. Nach Ablauf dieser Zeit wird der Inhalt des Kolbens auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und der braune Rückstand mit Äther gewaschen. Die gelben Krystalle wiegen nach Trocknen bei 100° 4,8 g. Schmp. 180°. Dieses Produkt wird mit 20 ccm konz. Ammoniak übergegossen, dieser auf dem Wasserbad vollkommen verdampft, die entstandene gelbe, feinkörnige Masse halogenfrei und neutral gewaschen und bei 100° getrocknet. Sie wiegt dann 3,6 g und schmilzt bei 283°. Zwecks Reinigung wird die Substanz in 200 ccm heißem Eisessig gelöst, die Lösung filtriert und mit 200 ccm Wasser verdünnt. Nach 14tägigem Stehen im Kühlschrank scheiden sich große, rhomboedrische Krystalle ab, die nach Waschen und Trocknen 2,8 g wiegen und bei 283° schmelzen. Wiederholung dieser Operation ändert nicht den Schmelzpunkt.

0,1379 g Subst.: 10,3 ccm N (19°, 723 mm).

$C_{22}H_{16}O_3N_2$ Ber. N 7,87 Gef. N 8,01

0,65 g Subst.: 18,0 ccm n/10-KOH. Ber. 18,2 ccm.

Die Säure löst sich in Eisessig, schwerer in Nitrobenzol, fast nicht in den gebräuchlichen aliphatischen Alkoholen, Äther, Essigester, Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol, ps-Cumol und Chlorbenzol.

Dieses Chinolin-derivat erscheint unlöslich in Salzsäure Aus heißer 75prozent. Schwefelsäure kommen beim Erkalten gelbe, zu großen Drusen vereinigte Krystalle, aus konz. Salpetersäure (D. 1,40) farblose, verzweigte Nadeln.

N, N'-Bis-(2-phenyl-4-chinolyl)-äthylendiamin, $(C_6H_5.C_9H_5N.NH.CH_2)_2$

2 g 2-Phenyl-4-brom-chinolin, 0,6 g frisch destilliertes Äthylendiamin und 0,5 ccm absoluter Alkohol werden im Einschlußrohr 12 Stunden im Paraffinofen auf 140—150° erhitzt. Nach dieser Zeit wird das braune, lackartige Reaktionsprodukt mit 20 ccm 10prozent. Sodalösung verrieben, die entstehende braungelbe krystallinische Masse halogenfrei und neutral gewaschen und bei 100° getrocknet. Menge: 1,5 g. Schmelzpunkt über 300°. Zwecks Reinigung wird die Substanz zunächst mit 100 ccm Alkohol ausgekocht. Das darin Unlösliche wiegt nach Trocknen bei 100° 1,3 g und schmilzt über 300°. Nachfolgende Extraktion mit 100 ccm heißem Benzol ergibt nach Waschen mit Äther 1,3 g eines fast farblosen Produktes. Schmelzpunkt über 300°. — Nach Abdestillieren des Alkohols und des Benzols verbleiben sehr geringe Mengen brauner Harze.

0,1054 g Subst.: 11,3 ccm N (18°, 742 mm).

$C_{32}H_{26}N_4$ Ber. N 12,01 Gef. N 12,09

Die Verbindung ist fast unlöslich in Äther, Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, Eisessig, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Nitrobenzol und Tetralin.

Die Substanz erscheint unlöslich in Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure.

Mitteilung aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg

Beitrag zur Kenntnis der Reduktion aromatischer Mono- u. Polynitroverbindungen

(13. Mitteilung über die Reduktion von Nitro- und Polynitroverbindungen)

Von **K. Brand** und **F. Strache**

(Eingegangen am 1. April 1932)

Vor einiger Zeit haben K. Brand und A. Modersohn[1]) gezeigt, daß die bei der Herstellung von β-Arylhydroxylaminen durch Reduktion von aromatischen Mono- und Polynitroverbindungen mit Zinkstaub und Chlorcalcium entstehenden Lösungen nicht neutral, sondern kräftig alkalisch gegen Phenolphthalein reagieren, mithin einen p_H-Wert besitzen, der größer als 8,4 sein muß. Beim Ersatz des Chlorcalciums durch Chlorammonium erhält man Lösungen, die — wie zu erwarten — je nach der Konzentration des Chlorammoniums Phenolphthalein nur schwach oder gar nicht röten, aber in allen Fällen Lackmus deutlich blau färben, deren p_H-Wert mithin zwischen 6,6–8,5 liegen muß.

Der Feststellung von K. Brand und A. Modersohn[1]) kam insofern Bedeutung zu, als sie nicht nur die Ursache für das Versagen der zur Darstellung von einfachen β-Arylhydroxylaminen bewährten Methoden bei der Herstellung von Nitro- und Dinitro-β-Arylhydroxylaminen aus Dinitro- und Polynitroverbindungen aufklärte, sondern auch die Möglichkeit zur Ausschaltung dieser schädlichen Ursachen wies und so die Ausarbeitung einer bequemen Darstellungsmethode für Nitro-β-arylhydroxylamine ermöglichte.

[1]) Dies. Journ. [2] **120**, 160 (1928).

Die genaue Ermittlung der p_H-Werte, die sich in den Chlorcalcium- und Chlorammonium-Lösungen bei der Reduktion von Nitroverbindungen mit Zinkstaub ausbilden, haben K. Brand und A. Modersohn[1]) seinerzeit aus äußeren Gründen unterlassen müssen. Daher haben wir die Bestimmung der p_H-Werte nachgeholt und geben jetzt die gewonnenen Ergebnisse kurz wieder.

I. Potentiometrische Messungen

Trotz einer großen Zahl von Versuchen ist es uns nicht gelungen, genaue und stets reproduzierbare p_H-Werte in den Reduktionsflüssigkeiten zu erhalten. Zum nicht geringen Teile liegt dies wohl daran, daß die Reduktion von Nitrobenzol mit Zinkstaub in wäßriger Chlorcalcium- und Chlorammonium-Lösung bei verschiedenen Versuchen, die unter gleichen äußeren Bedingungen ausgeführt wurden, aus nicht bekannten Gründen einen verschiedenen Verlauf nimmt. Obendrein scheinen die bei der Reduktion entstehenden Umwandlungsprodukte des Zinkstaubs und die je nach den Bedingungen in wechselnder Menge sich bildenden und unvermeidlichen Reduktionsnebenprodukte die Messungen in unkontrollierbarer Weise zu beeinflussen.

Eine unmittelbare potentiometrische Bestimmung des in den bei der Reduktion von Nitrobenzol mit Zinkstaub und Chlorcalcium oder Chlorammonium erhaltenen Lösungen herrschenden Wasserstoffexponenten ist auch nach der Abtrennung von Zinkstaub und von dessen Oxydationsprodukten nicht ohne Bedenken. Die Reduktionsflüssigkeit kann in diesem Falle — abgesehen von den unvermeidbaren Reduktionsnebenprodukten — neben β-Phenylhydroxylamin auch noch unverändertes Nitrobenzol, wenn vielleicht auch nur in Spuren, enthalten, welche der Elektrode ein Reduktions-Oxydationspotential erteilen, dessen Größe weder kontrollierbar noch reproduzierbar ist. Für die Berechnung der Wasserstoffexponenten kommen damit aber die genügend gesicherten Unterlagen in Wegfall. Die zur Prüfung unserer Bedenken an platinierten und glatten Platinelektroden angestellten Versuche vermochten unsere Be-

[1]) Dies. Journ. [2] 120, 160 (1928).

denken keineswegs restlos zu beseitigen. Aus diesem Grunde haben wir vor den Messungen der Wasserstoffexponenten die von Zinkstaub und dessen Oxydationsprodukten abfiltrierte Lösung mit Äther gut ausgeschüttelt und so von β-Phenylhydroxylamin und anderen Reduktionsprodukten, sowie von Nitrobenzol möglichst befreit. Selbstverständlich hatten wir uns vorher durch besondere Versuche an einer Pufferlösung mit bekanntem Wasserstoffexponenten davon überzeugt, daß dieser durch Schütteln der Pufferlösungen mit Äther nicht wesentlich geändert wird.

Natriumacetatpufferlösung, gemessen	$p_H = 4{,}7$
Natriumacetatpufferlösung nach dem Ausschütteln mit Äther, gemessen	$p_H = 4{,}7$

Benzol erwies sich im Gegensatz zum Äther als ungeeignetes Ausschüttelungsmittel. Der Wasserstoffexponent einer Acetatpufferlösung sank nach dem Durchschütteln mit Benzol ganz erheblich, stieg dann zwar langsam wieder an, ohne aber den normalen Wert wieder zu erreichen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß Benzol die Elektrodenoberfläche ungünstig beeinflußt. Gute Reinigung und gegebenenfalls frische Platinierung der Elektroden war deshalb auch nach Messungen von mit Benzol geschüttelten Lösungen unbedingt nötig.

Natriumacetatpufferlösung	$p_H = 4{,}7$
Natriumacetatpufferlösung nach dem Ausschütteln mit Benzol	$p_H = 4{,}2$
Nach längerem Warten	$p_H = 4{,}6$

Die Reduktionsdauer war nicht nur auf die Geschwindigkeit der Einstellung des Elektrodenpotentials, sondern auch auf dessen Höhe von Einfluß. Im allgemeinen erfolgte die Einstellung des Elektrodenpotentials schneller, und die Chlorcalciumlösung zeigte einen höheren Wasserstoffexponenten, wenn die Reduktion nach 5 Minuten abgebrochen wurde, als wenn sie 40 Minuten dauerte. Der Grund dafür ist vielleicht der, daß im Verlauf der Reduktion infolge Bildung unlöslicher basischer Salze Hydroxylionen aus der Lösung verschwinden und außerdem die Menge des gebildeten Anilins steigt. Wie aber ad hoc angestellte Versuche zeigten, setzt Anilin den ge-

messenen Wert für den Wasserstoffexponenten einer $^1/_2$-molaren Chlorcalciumlösung herab.[1])

$^1/_2$-molare Chlorcalciumlösung, gemessen . $p_H = 7{,}35$
$^1/_2$-molare Chlorcalciumlösung, nach Zusatz von Anilin gemessen . . . . . $p_H = 5{,}1—5{,}5$

A. Reduktion in Gegenwart von Chlorcalcium

5 g Nitrobenzol wurden mit 100 ccm 2prozent. Chlorcalciumlösung[2]) und 10 g Zinkstaub auf der Maschine geschüttelt. Dann wurden Zinkstaub und dessen Oxydationsprodukte abgesaugt und das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt. Die vom Äther abgetrennte wäßrige Lösung wurde in üblicher Weise an der durch strömenden Wasserstoff gesättigten Elektrode gemessen. Die Calomelelektrode wurde gegen eine Acetatpufferlösung kontrolliert und für letztere $p_H = 4{,}65$ gefunden.

a) Reduktionsdauer 5 Minuten . . . $p_H = 11{,}75$
a_1) „ 40 „ . . . $p_H = 11{,}05$

Bei dem Versuch a_1) stellte sich das Elektrodenpotential nur sehr langsam ein, deshalb wurde bei dem folgenden Versuch die Meßdauer auf 40 Minuten ausgedehnt. Nach dieser Zeit war das Potential konstant.

b) Reduktionsdauer 40 Minuten . . . $p_H = 11{,}3$

Bei einem anderen Versuch fanden wir:

c_1) Reduktionsdauer 5 Minuten . . . $p_H = 11{,}8$
c_2) „ 40 „ . . . $p_H = 10{,}2$

Mit der bei diesen Versuchen beobachteten Abnahme der Wasserstoffexponenten mit der Reduktionsdauer stehen die Ergebnisse der acidimetrischen Titration der Reduktionsflüssigkeit unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator durchaus im Einklang. Je 20 ccm der wie oben erhaltenen Reduktionsflüssigkeit verbrauchten bei einer

Reduktionsdauer von 5 Minuten . . 2,12 ccm 0,1 n-Salzsäure
„ „ 40 „ . . 0,158 „ „

[1]) Die vollkommene Befreiung der Chlorcalciumlösung von Anilin durch Ausschütteln mit Äther dürfte nicht ganz leicht sein. Wahrscheinlich ist die Senkung des Wasserstoffexponenten durch Anilin auf die Ausbildung eines Oxydations-Reduktionspotentials zurückzuführen.

[2]) Vgl. Anm. 1, S. 359.

Die Alkalität der Reduktionsflüssigkeit nimmt mithin mit der Reduktionsdauer ab. Aus den Titrationsergebnissen würden sich, natürlich unter allem Vorbehalt, folgende Wasserstoffexponenten errechnen lassen:

Reduktionsdauer von 5 Minuten . . . $p_H = (14 - 1{,}98) = 12$
„ „ 40 „ . . . $p_H = (14 - 3{,}1) = 10{,}9$

B. Reduktion in Gegenwart von Chlorammonium

Die Versuche wurden unter Anwendung einer 2 prozent. Chlorammoniumlösung[1]) in der unter A. beschriebenen Weise durchgeführt.

Reduktionsdauer 40 Minuten: p_H nach 30 Minuten = 7,9 (höchster Wert)
desgl. : p_H „ 60 „ = 7,6

Das Absinken des p_H-Wertes ist wohl auf Ammoniakverlust der Lösung, verursacht durch den durch die Lösung strömenden Wasserstoff, zurückzuführen.

II. Kolorimetrische Bestimmung des Wasserstoffexponenten

A. Reduktion in Gegenwart von Chlorcalcium

Zur Kontrolle der im vorigen Abschnitt mitgeteilten Messungen wurden die Wasserstoffexponenten der Reduktionsflüssigkeiten auch auf kolorimetrischem Wege bestimmt. Aus den auf potentiometrischem Wege gewonnenen Ergebnissen war zu erwarten, daß mit Phenolphthalein (Wirkungsbereich 8,2—10,4) und mit Thymolphthalein (Wirkungsbereich 9,3 bis 10,6) die Werte für die Wasserstoffexponenten nur nach unten zu begrenzen waren. Der kolorimetrische Vergleich der Reduktionsflüssigkeit unter Verwendung von Phenolphthalein mit einer Pufferlösung von $p_H = 10{,}4$ und unter Verwendung von Thymolphthalein mit einer Pufferlösung von $p_H = 10{,}6$ ergaben, daß der Wasserstoffexponent der Reduktionsflüssigkeit bestimmt über 10,5 lag. Als störend bei den Messungen machten sich Salzfehler und die Farbe der Reduktionsflüssigkeit bemerkbar.

Der Wirkungsbereich von Alizaringelb R umfaßt das Gebiet $p_H = 10{,}1—12{,}1$. Bei seiner Anwendung war aber der

[1]) Diese Konzentration wandten Brand und Modersohn bei ihren Versuchen an.

durch Chlorcalcium verursachte Salzfehler ganz besonders störend. Beim Vergleich mit einer Borat–Pufferlösung wurde für die Reduktionsflüssigkeit gefunden $p_H = 11$. Bei einer anderen Versuchsreihe wurden als Vergleichslösungen 2prozent. Chlorcalciumlösungen gewählt, die mit so viel einer titrierten Calciumhydroxydlösung versetzt worden waren, daß ihre Wasserstoffexponenten 10,96, 11,36 und 11,66 betrugen. Der Vergleich der Reduktionsflüssigkeit mit diesen Lösungen ergab, daß der Wasserstoffexponent der Reduktionsflüssigkeit etwas über 11,66 lag.

Mit dem „Universalindicator" von E. Merck wurde der Wasserstoffexponent der Reduktionsflüssigkeit zwischen 11 und 11,4 gefunden.

Folgende Werte wurden für den Wasserstoffexponenten in der bei der Reduktion von Nitrobenzol mit Zinkstaub und Chlorcalcium entstehenden Lösung erhalten:

Mit der Gaskette	11,75 (11,05)[1]
	11,8 (10,2)[1]
Mit Thymolphthalein	größer als 10,6
Mit Alizaringelb R.	etwas größer als 11,66
Mit dem Universalindicator „Merck"	etwa 11,2

Man darf also den Schluß ziehen, daß die Reduktionsflüssigkeit bei der Herstellung von β-Phenylhydroxylamin aus Nitrobenzol mit Zinkstaub und wäßriger Chlorcalciumlösung einen Wasserstoffexponenten annimmt, dessen Wert je nach den Versuchsbedingungen zwischen 10,5—11,7 liegt. Die Reduktionsflüssigkeit kann mithin etwa die Alkalität einer 0,01 normal Lauge annehmen.[2])

Die Bestimmung des Wasserstoffexponenten der aus m-Dinitrobenzol und Zinkstaub in Gegenwart von Chlorcalcium entstehenden Lösung war auf potentiometrischem Wege nicht möglich, da hier das entstehende m-Nitro β-phenylhydroxylamin der Elektrode ein nicht scharf definiertes Oxydations-

[1]) Die eingeklammerten Werte beziehen sich auf Versuche mit 40 Minuten langer Reduktion.

[2]) Auf die Bedeutung dieser Alkalität unter besonderer Berücksichtigung der Bildungsgeschwindigkeit von Azoxyverbindungen wird später eingegangen werden.

Reduktionspotential erteilt. Da die Reduktion wegen der geringen Wasserlöslichkeit von m-Dinitrobenzol in 70prozent. Alkohol vorgenommen werden muß, kommt ein Ausschütteln der Lösung mit Äther vor der Messung natürlich nicht in Frage. Wegen der sattgelben bis braunen Farbe der aus m-Dinitrobenzol entstehenden Reduktionsflüssigkeit stieß auch die genaue kolorimetrische Bestimmung ihres Wasserstoffexponenten auf Schwierigkeiten. Doch darf aus dem Verhalten der Lösung gegen Phenolphthalein geschlossen werden, daß ihr p_H-Wert nicht unter 10,4 liegt.

B. Reduktion in Gegenwart von Chlorammonium

Zur Reduktion wurde eine 2prozent. Chlorammoniumlösung angewandt. Die Reduktion dauerte 40 Minuten. Beim Kochen der Mischung Nitrobenzol, Chlorammoniumlösung und Zinkstaub entweicht aus dem Reagenzglas Ammoniak.[1]) Die in der Kälte erhaltene Reduktionsflüssigkeit zeigte folgendes Verhalten gegenüber Indicatoren: Sie war gegen

Thymolphthalein (p_H 9,4—10,6):	sauer, ihr p_H war also kleiner als 9,4
Lackmus (p_H 6—8):	alkalisch, ihr p_H war also größer als 6
Thymolsulfophthalein (p_H 8—9,6):	neutral, ihr p_H lag also zwischen 8 u. 9,6
Naphtholphthalein (7,4—8,7):	neutral, ihr p_H lag also zwischen 7,4 u. 8,7
Phenolphthalein (p_H 8,3—10,4):	schwache Rosafärbung, ihr p_H war also etwa 8,4

Wenn der auf potentiometrischem Wege erhaltene Wert nur zu 7,9 gefunden wurde, so hat das seinen Grund wohl darin, daß der durch die Lösung strömende Wasserstoff aus dieser Ammoniak wegführt.

K. Brand und A. Modersohn[2]) haben für den Verlauf der Reduktion von Nitrobenzol mit Zinkstaub und Chlorcalcium zu β-Phenylhydroxylamin folgendes Schema aufgestellt:

a) $C_6H_5NO_2 + 2H^{\cdot} + 2OH' + Zn \rightarrow C_6H_5NO + H_2O + Zn^{\cdot\cdot} + 2OH'$

b) $C_6H_5NO + 2H^{\cdot} + 2OH' + Zn \rightarrow C_6H_5N\begin{<}{H}{OH}\end{} + Zn^{\cdot\cdot} + 2OH'$

[1]) Vgl. hierzu die Beobachtungen von E. Bamberger u. A. Riesing, Ber. **33**, 3623 (1600) und Ann. Chem. **316**, 257 (1901).

[2]) Dies. Journ. [2] **120**, 160 (1928).

$$a + b)\ C_6H_5NO_2 + 4H^{\cdot} + 4OH' + 2Zn \rightarrow C_6H_5N\begin{matrix}H\\OH\end{matrix} + 2Zn^{\cdot\cdot} + 4OH' + H_2O$$

$$2Zn^{\cdot\cdot} + 4OH' \rightleftharpoons 2Zn(OH)_2$$

Das Schema soll nur zeigen, daß die alkalische Reaktion der Reduktionsflüssigkeit durch Verschwinden von Wasserstoffionen bewirkt wird, an deren Stelle zunächst Zinkionen in die Lösung übertreten. Diese werden sich dann mit den Hydroxylionen zu Zinkhydroxyd vereinigen, so daß schließlich die Alkalität der Reduktionsflüssigkeit entsprechend den oben mitgeteilten Befunden sinkt. Natürlich gibt jenes Schema die sich bei der Darstellung der β-Arylhydroxylamine abspielenden Vorgänge nicht erschöpfend wieder, es stellt nur die Ursache für die alkalische Reaktion der Reduktionsflüssigkeit in den Vordergrund. Die Richtigkeit der durch das Schema wiedergegebenen Auffassung ließ sich durch folgende Versuche, bei denen sich der Übergang des Zinks in Zinkionen und die Reduktion des Nitrobenzols durch entladene Wasserstoffionen als räumlich getrennte, unter Stromlieferung sich abspielende Elektrodenvorgänge vollzogen, beweisen.

Ein U-Rohr von 42 mm lichter Weite und 90 mm innerer und 130 mm äußerer Schenkellänge wurde durch einen in den U-Bogen eingeschobenen Wattebausch in zwei Elektrodenräume geteilt. In den einen Elektrodenraum wurde mit Hilfe eines Stopfens eine Stange aus reinem Zink von 5 mm Durchmesser und 100 mm Länge, an deren äußerem Ende ein Kupferdraht angelötet war, eingesetzt. Der andere Elektrodenraum wurde durch einen gut schließenden Gummistopfen verschlossen, der mit 4 Bohrungen versehen war. Die eine Bohrung nahm eine Platinelektrode mit 30 × 40 mm Oberfläche auf, die zweite Bohrung ein bis zur Platinelektrode reichendes Gasableitungsrohr, dessen äußeres Ende zum Abschluß des Elektrodenraumes von der äußeren Luft in ein mit Wasser gefülltes Schälchen eintauchte. Durch die vierte Bohrung wurde ein kleiner Tropftrichter so eingeführt, daß dessen Abflußrohr mit seinem unteren Ende an die Platinelektrode heranreichte.

Das U-Rohr wurde zunächst mit einer mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzten Lösung von 4,6% Chlor-

calcium in 80prozent. Alkohol gefüllt, dann wurden die Stopfen mit Zubehör aufgesetzt. Hierauf wurde längere Zeit ein lebhafter, die Platinelektrode gut umspülender Wasserstoffstrom durch die Chlorcalciumlösung geleitet um aus dieser alle Sauerstoffspuren zu entfernen. Dann wurden — ohne den Wasserstoffstrom zu unterbrechen — Platin- und Zinkelektrode mit einem Voltampèremeter von Hartmann und Braun verbunden und so die Kette geschlossen. Bei strömendem Wasserstoff zeigte das Instrument 0,06 Volt[1]) und 0,0004 Amp.[1]) an und nach Abstellen des Wasserstoffstromes 0,05 Volt 0,00035 Amp. Eine Rötung der mit Phenolphthalein versetzten Chlorcalciumlösung konnte nirgends beobachtet werden, und zwar auch dann nicht, als die Kette 5 Minuten lang kurz geschlossen wurde. Sobald nach Abstellen des Wasserstoffstromes mit Hilfe eines Handgebläses Luft in die nächste Umgebung der Platinelektrode geblasen wurde, zeigte das wieder eingeschaltete Instrument 0,07 Volt und etwas mehr als 0,0015 Amp. an, und bereits nach 2 Minuten langem Kurzschließen der Kette war an der Platinelektrode deutlich ein roter Schimmer infolge Auftretens von Hydroxylionen in der Nähe der Platinelektrode zu erkennen.

Folgende Vorgänge führten zur Bildung von Hydroxylionen:

$$4\ominus \longleftarrow 2\,Zn \longrightarrow 2\,Zn^{\cdot\cdot}$$

$$Pt\ 4\,H^{\cdot} + O_2 + 4\,OH' \longrightarrow 4\,OH' + 2\,H_2O$$

Nachdem die Luft wieder durch Wasserstoff verdrängt worden war, zeigte das Instrument zunächst 0,06 Volt und 0,00042 Amp. und nach 10 Minuten 0,062 Volt und 0,0005 Amp. an. Der rote Schimmer an der Platinelektrode war bald verschwunden. Nachdem der Wasserstoff wieder abgestellt worden war, wurde durch den Tropftrichter alkoholische Chlorcalciumlösung zu der Platinelektrode unter Vermeidung von Luftzutritt gebracht. Es trat weder Rötung an der Platinelektrode noch Änderung der Galvanometerausschläge ein. Als aber 2,5 ccm Nitrobenzol unter denselben Vorsichtsmaßregeln aus dem Tropf-

[1]) Die angegebenen Galvanometerausschläge haben natürlich nur Vergleichswert.

trichter zur Platinelektrode geflossen waren, zeigte das Instrument 0,5 Volt und etwas mehr als 0,0015 Amp. an. Wurde die Kette kurz geschlossen, so trat an der Platinelektrode sofort Rotfärbung auf, und nach Verlauf weniger Minuten senkten sich von der Platinelektrode deutlich sichtbare rote Schlieren in die Lösung des Platinelektrodenraumes, welcher nach dem Umschütteln selbst rosa gefärbt wurde. Infolge Reduktion von Nitrobenzol findet also reichliche Bildung von Hydroxylionen in der Nähe der Platinelektrode statt:

$$4\ominus \longleftarrow 2Zn \longrightarrow 2Zn^{\cdot\cdot}$$

$$Pt\,4H^{\cdot} + C_6H_5NO_2 + 4OH' \longrightarrow H_2O + C_6H_5N\begin{matrix}H\\OH\end{matrix} + 4OH'.$$

Mitteilungen aus dem Laboratorium der Schimmel & Co. A.-G.,
Miltitz bei Leipzig

I. Über das Vorkommen von l-Isomenthon im Réunion-Geraniumöl

Von **Otto Zeitschel** und **R. Eck**

(Eingegangen am 6. April 1932)

Schon im Jahre 1898 haben Flatau und Labbé[1]) als wichtigen Bestandteil des Bourbon-Geraniumöls ein Menthon festgestellt, das sie auf Grund seines Semicarbazons mit Schmelzpunkt 179,5° als identisch mit dem natürlichen l-Menthon ansprachen, obgleich der gefundene Schmelzpunkt nicht genau mit dem des letzteren (Schmp. 184—184,5°) übereinstimmte. Seither ist dieser Befund von verschiedenen Seiten bestätigt worden. Schimmel & Co.[2]) stellten das Oxim des Geraniummenthons dar und fanden seinen Schmelzpunkt zu 58—59°, also übereinstimmend mit dem des l-Menthons. Glichitch und Müller[3]) wiesen l-Menthon zu etwa 20% in ostafrikanischen Geraniumölen durch sein Semicarbazon mit Schmelzpunkt 184° nach. In allen Fällen war aber nicht auf die außerordentlich große Invertierungsneigung der Menthone gegenüber alkalischen und sauren Mitteln Rücksicht genommen worden, auf die schon E. Beckmann[4]) hingewiesen hat. So mußte schon die Verseifung der Geraniumöle weitgehende Veränderungen des ursprünglich vorhandenen Menthons mit sich bringen, so daß die Identifizierung des Menthons durch sein Semicarbazon oder Oxim in verseiften Ölen, wie es in den aufgezählten Fällen geschehen ist, zu Trugschlüssen führen mußte. Von diesem Gesichtspunkte aus unterzogen

[1]) Bull. soc. chim. III, 19, 788 (1898).
[2]) Vgl. Ber. April 1904, 50.
[3]) Les Parfumes de France 5, 364 (1927).
[4]) Ann. Chem. 250, 342ff. (1889).

wir das Geraniumölmenthon einer neuen Prüfung und machten dabei die interessante Feststellung, daß in den ursprünglichen Geraniumölen nicht das l-Menthon, sondern das l-Isomenthon zugegen ist. Sein Nachweis und seine Identifizierung gelang auf folgendem Wege.

Die durch mehrmaliges Ausfraktionieren eines originalen Réunion-Geraniumöles anfallenden Fraktionen, die bei 7 mm Druck zwischen 70—80° siedeten und somit im wesentlichen das anwesende Menthon und Linalool enthalten mußten, wurden vereinigt und hatten nun die folgenden Konstanten: $Sdp._{760} = 203$ bis 210°; $d_{15°} = 0{,}893$; $\alpha_D = -35°41'$. Mittels der Hydroxylaminmethode wurden 53% eines Ketons $C_{10}H_{18}O$ bestimmt. Die V.Z. = 25 ließ auf die Gegenwart von 8,5% Citronellylacetat schließen. Sehr auffällig war bei dieser Probeverseifung der Drehungsrückgang des verseiften Öles, das nunmehr nur noch eine Drehung $\alpha_D = -7°32'$ aufwies als Zeichen dafür, daß die Invertierung des ursprünglichen Menthons sehr weit fortgeschritten war.

Um also Veränderungen des ursprünglichen Menthons nach Möglichkeit zu vermeiden, wurde zu seiner Isolierung die Hauptmenge der oben genannten Fraktion vorsichtig folgendermaßen weiter behandelt. Die ungesättigten Anteile (Linalool, Terpineol, Citronellol usw.) wurden mit 2prozent. $KMnO_4$-Lösung bei Eiskühlung restlos abgebaut und der entstandene Manganschlamm unter Vermeidung jeder Wärmeentwicklung durch Zusatz von Bisulfit in Lösung gebracht. Um die überschüssige schweflige Säure abzustumpfen, wurde $CaCO_3$ zugegeben und die gegen $KMnO_4$ beständigen Anteile aus der Reaktionsflüssigkeit mit Dampf abgetrieben. Das menthonartig riechende Öl zeigte $\alpha_D = -74°15'$. Wenn auch die maximale Drehung von $[\alpha]_D = +93{,}20°$, wie sie von Beckmann und Müller[1]) für d-Isomenthon gefunden wurde, nicht ganz erreicht wurde, so ist nicht daran zu zweifeln, daß hier der zugehörige Linksantipode vorlag. Ein einwandfreies Semicarbazon herzustellen, gelang nicht, was bei der großen Neigung der Menthone zu invertieren nicht Wunder nehmen kann.[2])

---

[1]) Ber. 42. 847 (1909).
[2]) Ber. 42, 849 (1909).

Dagegen konnten wir das l-Isomenthon dadurch weiter charakterisieren, daß wir es reduzierten und aus dem erhaltenen Mentholgemisch die durch Inversion entstandenen, derselben Mentholreihe zugehörigen beiden Isomeren: das d-Menthol und das l-Neomenthol in reiner Form isolierten. Für diesen Zweck diente dieses Mal die Menthonfraktion eines verseiften Geraniumöls, aus der die Alkohole mittels der Boratmethode[1]) behufs Anreicherung der Menthone entfernt worden waren, mit $Sdp._5 = 60-68^0$; $d_{15^0} = 0{,}8845$, $\alpha_D = -5^0 26'$ und 47% Menthongehalt (Hydroxylaminmethode). Diese Fraktion wurde nach Beckmann[2]) oximiert, darauf die niedriger siedenden indifferenten Anteile von den höher siedenden Oximen, wie früher beschrieben[3]), bestmöglich im Vakuum abdestilliert. Schließlich wurden die als zähflüssige Masse im Kolben zurückgebliebenen Oxime durch mehrstündiges Kochen mit 50prozent. wäßriger Weinsäurelösung hydrolysiert. Erhalten wurde ein weitgehend invertiertes Menthongemisch (48 g) mit $d_{15^0} = 0{,}901$; $\alpha_D = -1^0 11'$[4]), das nach W. Ponndorf[5]) mittels Isopropylalkohol und Al-Isopropylat in ein Mentholgemisch (47,5 g) mit $d_{15^0} = 0{,}9052$; $\alpha_D = +0^0 56'$ und dem typischen, unangenehmen stechenden Geruch nach Neomenthol übergeführt wurde. Es wurde phthalisiert und die in bekannter Weise gereinigte alkalische Phthalatlösung fraktioniert verseift. Die letzte Fraktion (6 g) mit $\alpha_D = -10^0 40'$ wurde acetyliert und so ein Acetat mit $Sdp._7 = 90^0$ und $\alpha_D = -22^0 48'$ gewonnen, das beim Animpfen erstarrte und nun leicht weiter gereinigt werden konnte. Das reine l-Neomenthylacetat (3,5 g) zeigte den Schmp. 36,5—37,5°, $[\alpha]_D = -44^0 40'$ (in 10prozent. alkoholischer Lösung) und erwies sich somit bis auf die Linksdrehung als vollkommen identisch mit seinem rechtsdrehenden Antipoden.[6])

Die bei der fraktionierten Verseifung der Phthalate übrig behaltenen neomentholarmen Mentholfraktionen wurden im

[1]) Chem.-Ztg. **1928**, 898.

[2]) Ann. Chem. **250**, 330 (1888).

[3]) Schimmel & Co., Bericht April **1904**, 50.

[4]) Für die Aufarbeitung dieses Menthongemisches sind wir Herrn Dr. A. Rosenthal zu Dank verpflichtet.

[5]) Zs. f. angew. Chem. **39**, 138ff. (1926).

[6]) Ber. **59**, 2303 (1926).

Sinne des D.R.P. 493298 umgelagert. Aus dem resultierenden Mentholgemisch wurde eine Fraktion (20 g) mit $\alpha_D = +24^0 31'$ abgetrennt, die nach Beckmann[1]) benzoyliert wurde. Das Rohbenzoat schied bald Krystallnadeln ab, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 54—55° schmolzen und $[\alpha]_D = +89^0 30'$ in 10prozent. alkoholischer Lösung zeigten (12 g). Sie waren also identisch mit dem von Pickard und Littlebury[2]) zuerst beschriebenen d-Menthylbenzoat. Die Verseifung des d-Benzoats (5 g) ergab reines d-Menthol (3 g) mit Schmp. 43—44°, $[\alpha]_D = +48^0$ in 5prozent. alkoholischer Lösung, das sich außer der umgekehrten Drehung in keiner Weise von dem natürlichen l-Menthol unterschied. Auch geruchlich war ein Unterschied zwischen l- und d Menthol im Gegensatz zu den Angaben von Pickard und Littlebury (S. 112 oben) nicht festzustellen.

Wir benutzten die gegebene Gelegenheit, den Schmelzpunkt des reinen d,l-Menthols, den Pickard und Littlebury zu 34° angeben, nachzuprüfen. Zu diesem Zwecke wurde d-Menthylbenzoat zu genau gleichen Teilen mit l-Menthylbenzoat (Schmp. 54,5—55°, $[\alpha]_D = -89^0 30'$ in 10prozent. alkoholischer Lösung) in 10prozent. alkoholischer Lösung gemischt. Es ergab sich eine Mischung mit $\alpha_D = \pm 0^0$. Beim Verdunsten des Alkohols hinterblieb das reine d,l-Menthylbenzoat mit Schmp. 31,5—32°.[3]) Dieses inaktive Benzoat ergab bei der Verseifung das reine d,l-Menthol, das zwischen 35,5—36,5° schmolz, also etwa 2° höher als Pickard und Littlebury angeben.[4]) Wir halten unser d,l-Menthol, das aus den beiden leicht rein zu gewinnenden Benzoaten seiner Antipoden hervorgegangen ist, für reiner und seinen Schmelzpunkt demgemäß für richtiger als den von den genannten Forschern gefundenen, die ihr d,l-Menthol durch 50—60maliges Umkrystallisieren aus einem inaktiven Phthalatgemisch (aus hydriertem Thymol) herausgearbeitet haben. — Phenylurethan: Schmp. 103—104°.[4]) — Saures Phthalat: Schmelzpunkt 132°.[4])

---

[1]) Ann. Chem. **250**, 330 (1889).
[2]) Journ. Chem. Soc. **101**, 121 (1912).
[3]) Vgl. Schimmel & Co., Bericht **1930**, 116.
[4]) Journ. Chem. Soc. **101**, 116 (1912); Ber. **59**, 2302 (1926).

Durch vorstehende Arbeit ist es gelungen, das l-Isomenthon im Geraniumöl sicher nachzuweisen. Dieser Nachweis ist deshalb wichtig, weil das Vorkommen der Isomenthone in natürlichen Ölen wie im Buccoblätteröl[1]), im amerikanischen Pennyroyalöl[2]), im Öl von Nepeta japonica[3]) und der wilden japanischen Pfefferminze[4]) zwar wahrscheinlich gemacht, bisher aber noch nicht exakt nachgewiesen werden konnte.

[1]) Dies. Journ. (2) **72**, 185ff. (1905).
[2]) Journ. Chem. Soc. **91**, 881 (1907).
[3]) Chem. Zentralbl. **1922**, I, 361.
[4]) Nach Chem. Abstracts **23**, 4018 (1929); vgl. Schimmel & Co. Berichte **1930**, 67.

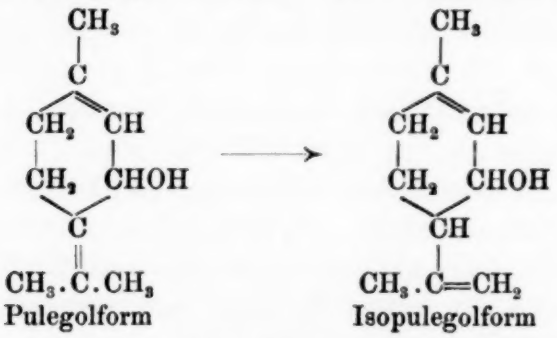
Mitteilungen aus dem Laboratorium der Schimmel & Co. A.-G.,
Miltitz bei Leipzig

II. Über das Δ_1-Dehydro-isopulegol aus Citral

Von **Otto Zeitschel** und **Harry Schmidt**

(Eingegangen am 6. April 1932)

Vor längerer Zeit hat A. Verley[1]) Citral in einen ungesättigten sekundären ringförmigen Terpenalkohol $C_{10}H_{15}OH$ übergeführt. Der Ringschluß vollzieht sich in ganz analoger Weise wie beim Citronellal, das sich bekanntlich fast quantitativ in Isopulegol überführen läßt, jedoch mit viel schlechteren Ausbeuten. Verley gab seinem neuen Alkohol die Formel:

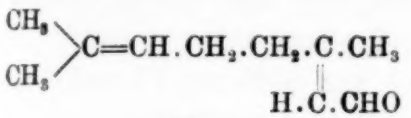


Pulegolform — Isopulegolform

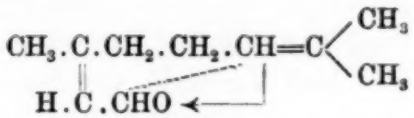
und faßte ihn als ein Δ_1-Dehydro-pulegol (Methylisopropenylcyclohexanol) auf. Wir müssen wohl heute in Analogie mit dem Isopulegol eine Verlagerung der semicyclischen Doppelbindung im Sinne der Limonenform annehmen, so daß also ein Δ_1-Dehydro-isopulegol vorliegen wird. Seine Konstanten sind nach Verley: $Sdp._{12} = 96—97°$, $d = 0{,}9461$, $n_D^{16°} = 1{,}397$ (soll wohl heißen: 1,497, vgl. Beilstein). Der Alkohol geht bei Einwirkung von wasserabspaltenden Mitteln in Cymol über. Sein Geruch soll sehr angenehm und durchdringend sein, an Orangen und Bergamott erinnernd, sich aber sehr wohl von dem des Citrals unterscheiden.

[1]) Bull. Soc. chim. III, 21, 408 (1899).

Diese letztere Bemerkung über den Geruch des noch wenig bekannten Alkohols war für uns der Anlaß, die Angaben Verleys zu kontrollieren. Zur Darstellung wurde jedoch nicht die Verleysche, sondern eine andre für das Isopulegol angewandte Methode benutzt. Wie bei ihm, ließen auch bei uns die Ausbeuten an dem gesuchten Alkohol zu wünschen übrig und erreichten nicht annähernd diejenigen bei der Isomerisierung des Citronellals. Stets wurden große Mengen Aldehydharze gewonnen. Immerhin gelang es uns, Ausbeuten von 25—30% des Alkohols zu erreichen. Wir sind daher geneigt, diese auf das Konto des im Ausgangsmaterial vorhandenen oder bei der Reaktion neu gebildeten Nerals zu setzen. Denn nur dieses kann sich auf Grund der geometrischen Isomerieverhältnisse zyklisieren, wie aus den Formelbildern der beiden Citrale leicht zu ersehen ist:



Citral



Neral

Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erfolgte in der Weise, daß es zur Abtrennung der nichtflüchtigen, harzartigen Anteile unter Zugabe von etwas Soda mit Dampf abgeblasen wurde, wobei etwa die Hälfte des angewandten Citrals überging. Das Destillat ($d_{15°} = 0{,}925$, 30% Aldehyd und A.V.Z. = 214,7 entspr. 69% Alkohol ber. auf $C_{10}H_{16}O$), bestehend aus Methylheptenon, Terpenen, Citral und dem gesuchten Alkohol, wurde zur Isolierung des letzteren mit Borsäure behandelt: 605 g Öl + 50 g $B(OH)_3$ ergaben: 352 g nichtalkoholische Anteile mit $d_{15°} = 0{,}899$, 45% Aldehyd (bestimmt nach der Hydroxylaminmethode). Der nach dem Abdestillieren der indifferenten Anteile aus den rückständigen Boraten durch Aufkochen mit Sodalösung regenerierte und mit Dampf abgeblasene Alkohol (250 g) stellte ein wasserhelles, ziemlich dickflüssiges Öl dar mit $Sdp._7 = 95°$ und $d_{15°} = 0{,}940$. Wir versuchten den Alkohol über das saure Phthalat in bekannter Weise (in Benzollösung bei 125°) noch weiter zu reinigen, mußten aber feststellen, daß erhebliche Wasserabspaltung eintritt und nur der kleinere Teil reagierte. Die weitere Aufarbeitung erfolgte in

der üblichen Weise. Nach sorgfältigem Ausschütteln der alkalischen Phthalatlösung wurde verseift. Der reine Alkohol zeigte folgende Eigenschaften: $Sdp._{760} = 218—219^0$ (ohne Zersetzung), $d_{15^0} = 0{,}9471$, $\alpha_D = \pm 0$, $n_D^{20^0} = 1{,}49269$, M.R. $C_{10}H_{16}O'\overline{|}_2$ ber. 46,77, gef. 46,85. Diese Zahlen stimmen mit den von Verley gefundenen ziemlich gut überein, dagegen ist der Geruch nach unseren Befunden durchaus verschieden von seinen Angaben. Das Δ_1-Dehydro-isopulegol riecht nicht nach Orangen und Bergamott, sondern besitzt einen schwachen, an Isopulegol erinnernden, minzigen Geruch.

Das Δ_1-Dehydro-isopulegol läßt sich quantitativ in normaler Weise acetylieren. Sein Acetat zeigte $Sdp._{760} = 234$ bis 235^0 (ohne Zersetzung), $d_{15^0} = 0{,}9702$, $n_D^{20^0} = 1{,}47407$, V.Z. = 285 entspr. 99% $C_{10}H_{16}O$, M.R. ber. $C_{12}H_{18}O''O'\overline{|}_2$ = 56,01, gef. 55,90 und besitzt einen schwachen, menthylacetatartigen Geruch. Durch Rückverseifung des reinen Esters wird der Alkohol unverändert zurückgewonnen.

Der Versuch, aus dem Alkohol zur weiteren Charakterisierung ein krystallisiertes Phenylurethan herzustellen, schlug bisher fehl.

Bei der Bromtitration wurde die für zwei Doppelbindungen erwartete Menge Brom aufgenommen. In der Kälte wurden leicht 2 Mol. Salzsäure angelagert. Das Hydrochlorid ließ sich im Vakuum destillieren, blieb aber auch bei starkem Abkühlen flüssig. Beim Austausch des Cl gegen OH mit 2prozent. wäßriger Ätzkalilösung entstand ein viscoses Öl, das nach längerem Stehen Krystalle abschied. Wahrscheinlich liegt ein Trioxyterpan vor.

Die Wasserabspaltung aus dem zweifach ungesättigten Alkohol gelingt leicht, wenn man ihn mit starken Säuren (Schwefelsäure, Ameisensäure, Phthalsäure usw.) erhitzt. Am besten erfolgt sie durch Erhitzen des Alkohols mit einem Körnchen Jod. Der so erhaltene Kohlenwasserstoff, durch Aboxydieren mit $KMnO_4$ gereinigt, ergab Cymol $C_{10}H_{14}$ mit $Sdp._{760} = 175^0$, $d_{15^0} = 0{,}855$, $n_D^{20^0} = 1{,}48992$. p-Oxyisopropylbenzoesäure, Schmp. 156—157°.

Die Oxydation des sekundären Alkohols zum entsprechenden Keton stößt infolge der leichten Wasserabspaltung, wie zu erwarten, auf große Schwierigkeiten. Selbst wenn man sehr

vorsichtig oxydiert, z. B. nach der beim Pinocarveol[1]) angewandten Methode mit CrO_3 in Acetonlösung, entstanden immer nur sehr geringe Mengen nach Piperiton und Pulegon riechenden Öls. Das neue Keton bildet leicht ein in glänzenden Blättchen krystallisierendes Semicarbazon vom Schmp. 193°, aus dem es sich jedoch nur unvollkommen regenerieren läßt, jedoch ist bei der Spaltung ein poleyartiger Geruch unverkennbar. Auch das Oxim war fest.

Beim Hydrieren des Alkohols mit einem Nickelkatalysator wurde die für zwei Doppelbindungen berechnete Menge Wasserstoff leicht aufgenommen. Es entstand ein stark nach Neomenthol riechendes flüssiges Mentholgemisch mit $Sdp._{760} = 214$ bis 218°, $d_{15°} = 0{,}9095$, $n_D^{20°} = 1{,}46589$. Bei der Oxydation nach Beckmann wurde fast reines Isomenthon erhalten. $Sdp._{766} =$ 210—212°, $d_{15°} = 0{,}904$, $n_D^{20°} = 1{,}45392$, Schmelzpunkt des Semicarbazons = 212°. Versuche, um durch partielle Hydrierung zum Piperitol oder Isopulegol zu kommen, gelangen nicht.

[1]) Ber. **63**, 1129 (1930).

Mitteilungen aus dem Laboratorium der Schimmel & Co. A.-G.,
Miltitz bei Leipzig

III. Über einen neuen festen d,l-Fenchylalkohol aus amerikanischem Pineöl

Von **Otto Zeitschel** und **Karl Todenhöfer**

(Eingegangen am 6. April 1932)

Bei der Aufarbeitung der Abfallöle, die bei der Terpineoldarstellung aus amerikanischem Pineöl anfallen, wurden die anwesenden Alkohole, in der Hauptsache aus schwach drehendem l-Borneol und inaktivem Fenchylalkohol[1]) mit Schmp. 33 bis 35° bestehend, durch Überführung in ihre schwerflüchtigen Borsäureester und Abdestillieren der nichtalkoholischen Anteile im Vakuum abgetrennt.[2]) Beim Verseifen der erhaltenen Borate, das im allgemeinen durch Kochen mit soda-alkalischer Lösung mit größter Leichtigkeit erfolgt, wurde hierbei die auffällige Beobachtung gemacht, daß nach dem Abblasen der verseiften Alkohole mit Dampf ein großer Teil der Borate unverseift als Kolbenrückstand zurückblieb. Auch nach reichlichem Zusatz von Natronlauge erfolgte keine nennenswerte Spaltung. Beim Erkalten des Kolbeninhalts wurde das Borat fest, und eine Probe, aus Aceton umkrystallisiert, ergab Schmp. 119—122°.

Die Hauptmenge des von der Mutterlauge abgetrennten und ausgewaschenen festen Borats wurde nunmehr mit alkoholischer Kalilauge gekocht und so die Verseifung restlos herbeigeführt. Bei der anschließenden Wasserdampfdestillation wurde der flott übergehende, nach Fenchylalkohol riechende Alkohol fest. Nach der Vakuumdestillation zeigte er $\alpha_D = -0{,}12°$ in 20prozentiger alkoholischer Lösung, $[\alpha]_D = -0{,}60°$ und den Schmp. 31—33°.

Zur Identifizierung des so gewonnenen Fenchylalkohols wurde er in die Phthalestersäure übergeführt und diese mehrmals aus Benzin–Benzol umkrystallisiert: Schmp. 169—169,5°.

[1]) Schimmels Ber. April 1910, 107; vgl. Chem. Zentralbl. 1910, I, 1719.
[2]) Chem.-Ztg. 1928, 898.

Da in der zitierten Arbeit von Schimmel & Co. der Schmelzpunkt für die Phthalestersäure des d,l-Fenchols aus Pineöl zu 142—143° angegeben wird, so schien hier ein bisher noch unbekanntes Isomeres vorzuliegen, eine Annahme, die durch sein weiteres Verhalten sichergestellt wird.

Nach der Verseifung der reinen Phthalestersäure mittels alkoholischer Lauge wurde mit Dampf abgetrieben und das übergehende reine Fenchol im Vakuum destilliert. Die Hauptmenge sott unter 770 mm Druck scharf bei 201,4° und zeigte $\alpha_D = -0{,}04°$ in 20 prozent. alkoholischer Lösung; daraus $[\alpha]_D = -0{,}20°$. Der Alkohol erstarrte zu einer spröden Krystallmasse ohne jede ölige Beimengung, die bei 38—39° schmolz. Er läßt sich quantitativ esterifizieren und bildet Ester, die zum Teil fest sind. Acetat: $Sdp._5 = 79°$; $d_{15°} = 0{,}9744$; $\alpha_D = -0°7'$; $n_D^{20°} = 1{,}45602$; V.Z. = 285,6 = 100% Acetat (3 Stunden verseift). Der Ester krystallisiert beim Abkühlen. E.P. = −0,5°; spröde, steinharte Masse.

Zur Charakterisierung und Reindarstellung des neuen Alkohols ist das Formiat vorzüglich geeignet, da es ohne Schwierigkeit leicht fest zu erhalten und durch Umkrystallisieren aus wenig Leichtbenzin zu reinigen ist. Es bildet derbe, blättrige Krystalle mit Schmp. 21°; die drusenartig zusammenwachsen; E.P. +20,2° (auf +15° unterkühlt). Die weiteren Kennzahlen sind: $d_{15°} = 0{,}996$; $\alpha_D = -0°11'$; $n_D^{20°} = 1{,}46092$; V.Z. = 308 (2 Stunden verseift) entspr. 100% Fenchylformiat; $Sdp._{760} = 207—208°$. Durch alkoholische Verseifung wird das ursprüngliche Fenchol mit Schmp. 38—39° zurückgewonnen.

Das zum Vergleich hergestellte Formiat des l-Fenchols zeigte: $Sdp._6 = 77°$, $d_{15°} = 0{,}993$, $\alpha_D = -76°$, V.Z. = 302,4 entspr. 98,4% Formiat. Es erstarrte erst in der Kältemischung und schmolz dann bei −13°.

Zur Identifizierung des neuen Fenchols kann auch sein Phenylurethan, zarte Nädelchen mit Schmp. 104°, herangezogen werden.

Bei der Oxydation eines über das Phthalat gereinigten Fenchols mit Beckmannscher Chromsäuremischung wurde ein Rohfenchon erhalten, das zur Entfernung von etwas unveränderten Fenchols über etwas Borsäure destilliert wurde.[1])

[1]) A. a. O.

Das reine Fenchon besaß dann folgende Eigenschaften: $Sdp._5 = 76^0$, $d_{20^0} = 0{,}944$, $\alpha_D = +2{,}25^0$, $n_D^{20^0} = 1{,}46241$. — Das Oxim, nach O. Wallach[1]) mit Hydroxylaminchlorhydrat und Pottasche hergestellt, wurde zur Reinigung aus Chloroform-Alkohol (2:1) umkrystallisiert. Es bildet derbe, schön ausgebildete Krystalle mit Schmp. 157,5—159° (i-Fenchonoxim nach Wallach, Schmp. 158—160°). Durch den Übergang des neuen Alkohols bei der Oxydation in d,l-Fenchon ist bewiesen, daß seine Konstitution nur durch eine andere räumliche Stellung der Hydroxylgruppe von der des bekannten Fenchylalkohols verschieden sein kann. Die geringe Drehung der verschiedenen Präparate, die sich im Fenchon am stärksten bemerkbar macht, war bisher trotz aller Reinigungsversuche nicht ganz auszuschalten.

Zum Vergleich der Kennzahlen des neuen Fenchylalkohols mit den bekannten, diene folgende kleine Tabelle:

	Schmp.	Sdp. bei 760 mm	Saures Phthalat Schmp.	Phenylurethan Schmp.	Ketonoxim Schmp.	Formiat	Beobachter
Fenchol aktiv	45°[2])	201 bis 202°	145 bis 145,5°	82 bis 82,5°	164 bis 165°	fl.	Wallach, Ann. Chem. 284, 331 (1895); Bertram u. Helle, dies. Journ. [2] 61, 295 (1900)
Fenchol inaktiv	33 bis 35°[3])	202 bis 203°	142 bis 144°	88° (?)	158 bis 160°	fl.	Wallach, Ann. Chem. 272, 107 (1893); Sch. & Co., Ber. April 1910, 107.
neu	38 bis 39°	201,4°	169 bis 169,5°	104°	157,5 bis 159°	Schmp. 21°	Zeitschel u. Todenhöfer.

Wir brachten vorstehende vorläufige Mitteilung, um uns ein ungestörtes Weiterarbeiten auf dem in Frage kommenden Fencholgebiete zu sichern. Neuere interessante Beobachtungen, auch in der aktiven Fencholreihe, sollen baldmöglichst mitgeteilt werden.

[1]) Ann. Chem. 272, 104 (1893).

[2]) Nametkin u. Seliwanoff, dies. Journ. [2] 106, 25 (1923), geben den Schmelzpunkt für ein besonders gereinigtes l-Fenchol zu 49° an. Kenyon u. Priston, Journ. Chem. Soc. 127, 1472 (1925), konnten das aus d-Fenchon durch Reduktion erhaltene Fencholgemisch in ein α-Fenchol mit Schmp. 47° und ein β-Fenchol mit Schmp. 3—4° zerlegen.

[3]) W. Qvist, Ann. Chem. 417, 296 (1918) erhielt durch Mischen der beiden über die Oxalate gereinigten aktiven Formen den Schmelzpunkt 35,5—37°.